

ELEKTRONENSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN
AN FE - FILMEN UND AN ADSORPTIONSSYSTEMEN

$\text{Fe}/\text{H}_2, \text{CO}$

1978

von
JÖRGEN ERTEL
aus
BERLIN

Digitized by the Internet Archive
in 2026

**ELEKTRONENSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN
AN FE - FILMEN UND AN ADSORPTIONSSYSTEMEN**

Fe/H₂, CO

**Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades**

**vorgelegt
von
JÜRGEN ERTEL
aus
BERLIN**

Als Dissertation genehmigt von den
Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung:

20. 12. 1978

Vorsitzender der Promotionskommission: Prof. Dr. E. Schweizer

Erstberichterstatte: Prof. Dr. G. Wedler

Zweitberichterstatte: Prof. Dr. P. Wißmann



Die vorliegende Arbeit wurde in der
Zeit von November 1974 bis Juli 1978
im Institut für Physikalische und
Theoretische Chemie der Universität
Erlangen-Nürnberg unter Anleitung
von Herrn Prof. Dr. G. Wedler aus-
geführt.

Herrn Prof. Dr. G. Wedler danke
ich für die Anregung zu dieser
Arbeit, für seine wertvollen Rat-
schläge bei der experimentellen
Durchführung und seine Bemühungen
bei der Deutung der Ergebnisse.

Den Mitarbeitern des Instituts
gilt mein Dank für viele anregen-
de Diskussionen.

Den technischen Angestellten dan-
ke ich, die mit viel handwerk-
lichem Geschick die Ausführung
der Arbeit erleichtert haben.

Inhaltsangabe

1.	<u>Einleitung</u>	6
2.	<u>Untersuchungsmethoden</u>	9
2.1.	Allgemeine Bemerkungen zur Elektronenspektroskopie, Literatur	9
2.1.1.	Oberflächenempfindlichkeit	10
2.1.2.	Einzelbesprechung der Spektroskopiearten	12
2.1.2.1.	Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS)	12
2.1.2.2.	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)	16
2.1.2.3.	Auger-Elektronenspektroskopie (AES)	19
2.2.	Messung der Änderung der Elektronenaustrittsarbeit	22
2.2.1.	Meßprinzip der Schwingkondensatormethode	22
2.2.2.	Aussagekraft, Anwendungen der $\Delta\phi$ -Bestimmung	24
3.	<u>Das Elektronenspektrometer</u>	25
3.1.	Die Pumpsysteme	25
3.1.1.	Der UHV-Pumpkreis	25
3.1.2.	Das Gasversorgungssystem der UV-Lampe	29
3.1.3.	Der Gasdosierteil, Belüftung der Apparatur	29
3.2.	Die Probenkammer	30
3.2.1.	Der Manipulator	30
3.2.2.	Der Probenträger	31
3.2.3.	Die Aufdampfquelle, Filmherstellung	32
3.2.4.	Die Schwingelektrode	32
3.2.5.	Druckmeßgeräte	35
3.3.	Die Spektrometerkammer	35
3.3.1.	Die Energiequellen	36
3.3.2.	Das Analysatorsystem	37
3.4.	Die Meßelektronik	40
3.4.1.	Die Spektrometer-Elektronik	40
3.4.2.	Die Schwingkondensator-Elektronik	41

4.	<u>Präparation reiner Filme</u>	43
4.1.	Voruntersuchungen	43
4.1.1.	Qualitative Auger-Analyse	43
4.1.2.	Qualitative Röntgenphotoelektronenspektroskopie	47
4.1.3.	UV-Photoelektronenspektroskopie	49
4.2.	Quantitative Auger-Analyse	51
4.2.1.	Absolute Auger-Signalintensitäten	51
4.2.2.	Relative Auger-Signalintensitäten	53
4.2.3.	Eichung der Auger-Signalintensitäten gegen die Änderung $\Delta\phi$ der Austrittsarbeit	59
4.3.	Quantitative Röntgenphotoelektronenspektroskopie	65
4.4.	Reinigungsversuche an aufgedampften Filmen	68
4.4.1.	Sputter- und Temperzyklen	69
4.4.2.	Vergleich mit Literaturarbeiten an Einkristallen	70
4.5.	Experimentelle Untersuchungen zur Präparation reiner Filme	72
4.5.1.	Restgasanalyse während des Abdampfens von Filmen	72
4.5.2.	Reinigung des belasteten Trägers	74
4.5.3.	Untersuchung der Adsorption aus dem Restgas	77
4.6.	Zusammenfassung und Diskussion	81
5.	<u>Adsorptionsuntersuchungen mittels der Photoelektronen- spektroskopie</u>	84
5.1.	Das Adsorptionssystem Fe/H ₂ , UV-Photoelektronenspektren	85
5.1.1.	Vergleich mit anderen photoelektronenspektroskopischen Arbeiten	89
5.1.2.	Interpretation der Spektren, Vergleich mit anderen Meß- methoden	90
5.2.	Das Adsorptionssystem Fe/CO, Untersuchungen mit UPS und XPS	93
5.2.1.	Adsorption von Kohlenmonoxid bei 295 K	94
5.2.2.	Adsorption von Kohlenmonoxid bei 77 K, Temperaturerhöhung, Belegungsabhängigkeit	99
5.2.3.	Interpretation der Spektren, Vergleich mit anderen Arbeiten aus der Literatur	109
5.3.	Mischadsorption und Wechselwirkung von CO und H ₂ auf Fe-Filmen	116
5.3.1.	Experimentelle Untersuchungen zur Wechselwirkung von CO und H ₂	118
5.3.2.	Interpretation der Spektren, Vergleich mit anderen Arbeiten aus der Literatur	122
6.	<u>Zusammenfassung</u>	124
7.	<u>Literaturverzeichnis</u>	126

1. Einleitung

Trotz der hervorragenden Bedeutung der heterogenen Katalyse für die großtechnische Produktion zahlreicher chemischer Grundstoffe (1) existiert nur ein begrenztes Wissen über die an der Katalysatoroberfläche ablaufenden Prozesse. Zwar vermitteln kinetische Untersuchungen Hinweise auf anzunehmende Reaktionsmechanismen (2), doch fehlt hierbei der unmittelbare Bezug zu der Vielzahl an physikalisch-chemischen Parametern, die ein katalytisch aktives System charakterisieren (3). So müssen beispielsweise Informationen über die kristallographische und elektronische Struktur von Katalysatoroberflächen oder über das Adsorptionsverhalten möglicher Reaktanten erst durch systematische Grundlagenforschung erarbeitet werden.

Für das Studium derartiger "Primärschritte bei der heterogenen Katalyse" (4), also zur Aufklärung von Elementarprozessen, die der eigentlichen katalytischen Reaktion vorgelagert sind, bildete sich eine eigene Forschungsrichtung heraus, nämlich die Oberflächenchemie bzw. -physik. Voraussetzung hierfür waren die Entwicklung der Ultrahochvakuumtechnik und die Schaffung spezieller Arbeits- und Analysetechniken (5):

Wegen der Komplexität technischer Systeme müssen die Untersuchungen an stark vereinfachenden, aber scharf definierbaren Modellsystemen durchgeführt werden. Für die Messungen werden daher unter Ultrahochvakuumbedingungen metallische Aufdampffilme oder Einkristalle mit extrem reinen Oberflächen präpariert. Im Rahmen dieser Grundlagenforschung können mit einer Reihe unterschiedlichster Meßmethoden strukturelle, thermodynamische, elektrische, magnetische und elektronische Eigenschaften von Adsorptionssystemen exakt bestimmt werden (6). Insbesondere der Einsatz neuer oberflächenphysikalischer Meßmethoden brachte eine eindrucksvolle Erweiterung der Kenntnisse von den Vorgängen an der Gas/Metall-Grenzfläche. Während z.B. die Beugung langsamer Elektronen (Low Energy Electron Diffraction, LEED) eine unmittelbare Beobachtung der strukturellen Anordnung von Adsorbatmolekülen auf einem Substrat ermöglicht, liefert die Photo-

elektronenspektroskopie (PES) einen wichtigen Beitrag zum tiefergehenden Verständnis der Chemisorptionsbindung.

Die gewonnenen Ergebnisse sind nicht nur für die Lösung der Probleme im Bereich der heterogenen Katalyse von Interesse, sondern greifen auch in benachbarte Forschungsgebiete über, wie Korrosion, Elektrochemie und Dünnschichttechnik. Gleichzeitig ergeben sich, trotz aller Besonderheiten dieser "zweidimensionalen Chemie" (7), Berührungspunkte mit den übrigen Teilen der Chemie, beispielsweise der Komplexchemie (8).

Für die vorliegende Arbeit bildet den thematischen Hintergrund die als Fischer-Tropsch-Synthese bekannte, an Feststoffkatalysatoren ablaufende Umsetzung von Wasserstoff und Kohlenmonoxid zu Kohlenwasserstoffen oder deren Sauerstoffderivaten (9). Mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie wird das Adsorptionsverhalten von Wasserstoff und Kohlenmonoxid an Eisenaufdampfschichten sowie die Wechselwirkung beider Gase im Fall von Koadsorption studiert. Die gleichzeitige Messung der Änderung der Austrittsarbeiten stellt den Anschluß an vorangegangene Arbeiten her, die das gleiche Adsorptionssystem mittels der Kalorimetrie (10) und der thermischen Desorption (11) untersucht hatten.

Vor Beginn der eigentlichen Adsorptionsuntersuchungen wird jedoch zunächst die Reinheit der unter UHV-Bedingungen hergestellten Aufdampfschichten überprüft. Mit der Auger-Elektronenspektroskopie steht ein für die quantitative Analyse der chemischen Zusammensetzung von Oberflächen besonders geeignetes Verfahren zur Verfügung. Die mit dieser Meßmethode gewonnenen Erkenntnisse geben Aufschluß über die Herkunft von Kontaminanten und ermöglichen die Ermittlung von den Arbeitsbedingungen, unter denen saubere Aufdampfschichten hergestellt werden können.

Ziel der Arbeit ist die Identifizierung möglicher chemischer Veränderungen der Adsorbatmoleküle infolge von Adsorption oder gegenseitiger Wechselwirkung.

Für die hierfür notwendigen Messungen steht ein neues, kommerzielles Elektronenspektrometer zur Verfügung, das erst einzufahren ist. Dabei müssen aus meßtechnischen Gründen diverse apparative Änderungen bzw. Ergänzungen vorgenommen werden. Die oben genannten Adsorptionsuntersuchungen dienen daher auch vor allem der Überprüfung der Funktionstüchtigkeit der verwendeten Apparatur.

2. Untersuchungsmethoden

2.1. Allgemeine Bemerkungen zur Elektronenspektroskopie, Literatur

Zu der Vielzahl neuer, oberflächenanalytischer Untersuchungsmethoden (12) gehört auch die Gruppe der elektronenspektroskopischen Techniken (13), mit den beiden zur Zeit am häufigsten angewandten Meßverfahren, nämlich der Photoelektronen- (PES) und der Auger-Elektronenspektroskopie (AES). Bei beiden Spektroskopien werden mittels einer Primärstrahlung aus der Probe Elektronen freigesetzt, deren Zahl $N(E)$ in Abhängigkeit von ihrer kinetischen Energie gemessen wird.

Photoelektronen werden durch Bestrahlen der Probe mit UV-Licht (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, UPS) oder durch Einwirkung weicher Röntgenstrahlen (X-Ray induced Photoelectron Spectroscopy, XPS) erzeugt. Infolge der Verwendung unterschiedlicher Primärenergien werden völlig verschiedene Energiebereiche in der Probe erfaßt. Während mit UPS nur die delokalisierten Valenzbandzustände von Festkörpern oder auch Molekülorbitale von Adteilen beobachtet werden können, lassen sich mit XPS zusätzlich die tiefer liegenden lokalisierten Kernniveaus analysieren. XPS ermöglicht daher die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung einer Probe und wurde deshalb ursprünglich unter dem Akronym ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) bekannt (14).

Da die natürliche Linienbreite der anregenden Röntgenstrahlung wesentlich größer als die von UV-Licht ist, sind in XP-Spektren nur vergleichsweise schlechte Auflösungen zu erzielen (s. 3.3.2.). Zudem nehmen die Röntgenionisierungsquerschnitte für Adsorbat-Niveaus in der Valenzbandregion außerordentlich niedrige Werte an. Für Adsorptionsuntersuchungen wird deshalb, von einigen Ausnahmen abgesehen (15), nur UPS zu Valenzbandstudien eingesetzt.

Beschießt man die Probe mit einem Elektronenstrahl (1-5 keV), so

werden nach einem noch zu beschreibenden Mechanismus (s. 2.1.2.3) Auger-Elektronen emittiert, wodurch ebenfalls eine chemische Analyse der untersuchten Oberfläche möglich ist. Es sei jedoch erwähnt, daß unter dem Einfluß des Elektronenstrahls auf der Probe irreversible Veränderungen hervorgerufen werden können, wie z.B. die Dissoziation von Adsorbatteilchen oder die verstärkte Adsorption von Restgasmolekülen(16). Dennoch wird die AE-Spektroskopie gegenüber XPS als Analysetechnik bevorzugt, nicht zuletzt wegen ihrer größeren Signalstärke und besseren Oberflächenspezifität (s. 2.1.1.). Die Hauptanwendung von XPS liegt in der Auffindung chemischer Verschiebungen und deren Interpretation (s. 2.1.2.2.).

Die bisherigen Ausführungen zeigen die gegenseitige Ergänzung der geschilderten Meßmethoden, die, kombiniert angewendet, an Aussagekraft gewinnen.

Die in den letzten 10 Jahren rapide gestiegene Bedeutung der angesprochenen Meßverfahren äußert sich in einer Fülle von Publikationen. Eine Zusammenstellung der bis zum Jahr 1975 erschienenen Veröffentlichungen ist bei Feuerbacher und Fitton zu finden (17). Diese Autoren sind auch Herausgeber einer Abhandlung, die das gesamte Umfeld der Photoemission überstreicht (18), und dabei die neuesten Entwicklungen, z.B. winkelaufgelöste PES mit einbezieht.

2.1.1. Oberflächenempfindlichkeit

Die Verwendung von AES und PES als Untersuchungsmethode bei Adsorptionsproblemen bietet sich auf Grund der großen Oberflächenspezifität der genannten Methoden an. Eine Begründung hierfür kann anhand des in Abb.1 wiedergegebenen Zusammenhangs zwischen Austrittstiefe l und kinetischer Energie der emittierten Elektronen gegeben werden (19). Die gezeichnete Kurve ist nicht generell gültig, sondern stellt eine Mittelung über zahlreiche, an unterschiedlichen Systemen vermessene l -Werte dar (tatsächliche Abweichung: ± 21).

Der Kurvenverlauf resultiert aus der Tatsache, daß die Elektronen auf dem Weg an die Oberfläche im Festkörperinneren inelastische Stöße erleiden (20):

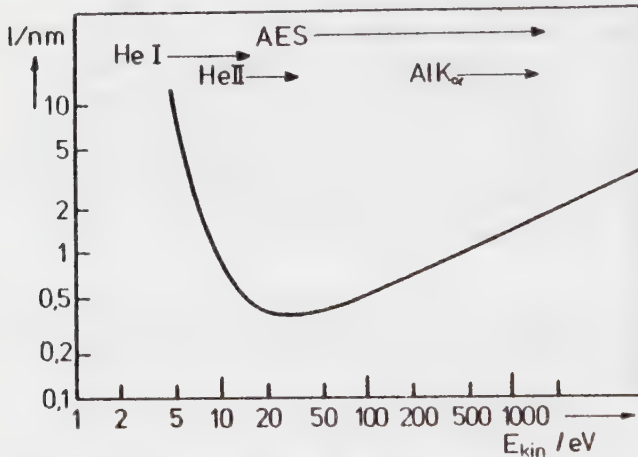


Abb.1: Abhängigkeit der Austrittstiefe l von der kinetischen Energie

- a) Anregung von Phononen: Da diese Energieverluste in der Größenordnung ≈ 50 meV liegen, können Phononensignale im Spektrum nicht aufgelöst werden, bewirken jedoch eine Linienverbreiterung (21).
- b) Die Anregung von Interbandübergängen benötigt 1–15 eV und kann sich in XP-Spektren auf der niederenergetischen Seite des Hauptpeaks als sog. "shake up"-, bzw. im Fall einer Ionisation als "shake-off"-Satelliten zu erkennen geben.
- c) Ähnlich große Energiebeträge werden bei der Einfach- oder Mehrfachanregung von Plasmonen umgesetzt (5–30 eV).

Die unter b) und c) genannten Energieverluste verursachen auch in AE-Spektren Satellitenpeaks. Mehrfach inelastisch gestreute (Sekundär-) Elektronen erzeugen im Spektrum den sog. Untergrund. Im

Fall der AE-Spektroskopie ergibt sich ein derartig ungünstiges Signal/Untergrund-Verhältnis, daß elektronisch differenzierte Spektren aufgenommen werden müssen (22). Anstelle der Elektronenverteilung $N(E)$ wird die 1. Ableitung $dN(E)/dE$ registriert.

In das Diagramm (Abb. 1) sind die E_{kin} -Bereiche eingetragen, die bei den einzelnen Spektroskopien durchlaufen werden. Demnach liegt bei UPS die Austrittstiefe zwischen 0,5 nm (He II) und 1 nm (He I), bei AES und XPS (AlK_{α}) zwischen 0,3-3 nm. Da die betrachteten Auger-Signale i.a. bei niedrigeren kinetischen Energien als XP-Peaks liegen, sind die Austrittstiefen bei AES um den Faktor 2 kleiner als bei XPS (23).

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß bei der Elektronenspektroskopie nur die obersten Atomlagen erfaßt werden, wobei die Nachweisempfindlichkeit für Adsorbate um 1% einer Monoschicht liegt.

2.1.2. Einzelbesprechung der Spektroskopiearten.

In den folgenden Abschnitten werden die physikalischen Grundprinzipien der verwendeten Meßmethoden knapp dargestellt. Neben einer Beschreibung der zur Elektronenemission führenden Mechanismen wird auch auf mögliche Untersuchungsziele im Bereich der Chemisorption eingegangen.

2.1.2.1. Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS)

In 1. Näherung wird die Emission von Photoelektronen mit einem 1-Elektronenmodell erklärt (Abb. 2). Die Primärstrahlung ionisiert das Substrat. Für die kinetische Energie des abgelösten Photoelektrons gilt unter Berücksichtigung des Energieerhaltungssatzes:

$$E_{kin} = h\nu - E_B^V$$

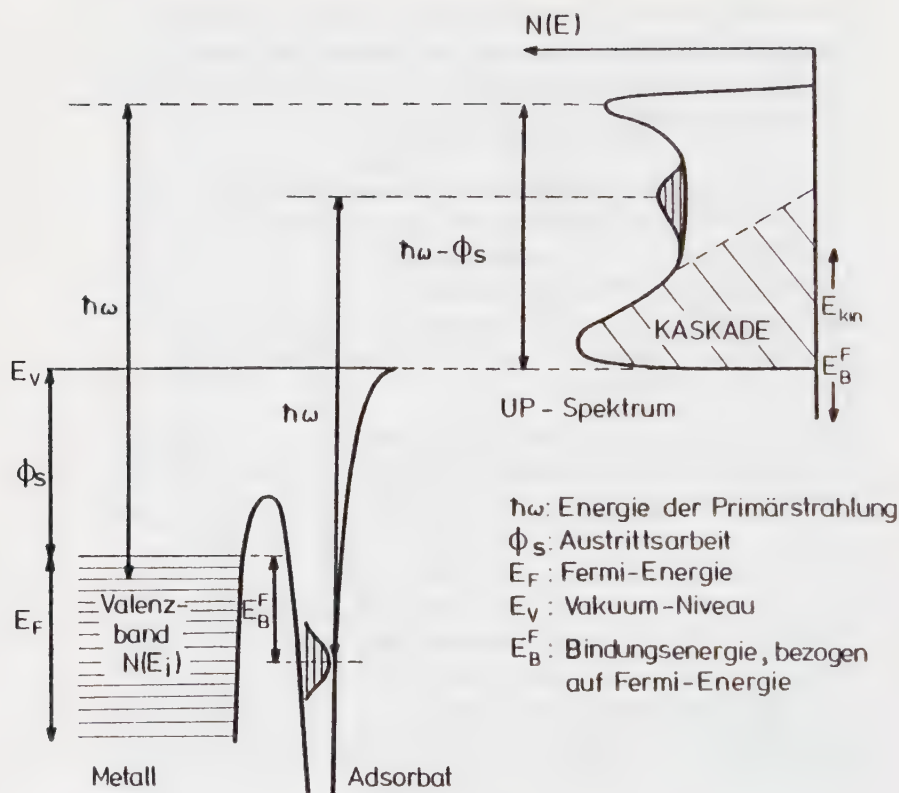


Abb. 2: Schematische Darstellung der Emission von Photoelektronen

Demnach sind aus den gemessenen kinetischen Energien unmittelbar die auf das Vakuum-Niveau E_v bezogenen Bindungsenergien E_B^v zu ermitteln, die in 1. Näherung den Hartree-Fock-Orbitalenergien entsprechen (Koopmans Theorem). Auf die nur begrenzte Gültigkeit dieser Aussage wird in Abschnitt 2.1.2.2. eingegangen.

Bei Festkörpern werden die Bindungsenergien zweckmäßigerweise auf

das Fermi-Niveau bezogen, da Probe und Analyser miteinander elektrisch verbunden sind. Es gilt:

$$E_B^V = E_B^F + \phi_B = h\nu - E_{kin}$$

Die in Abschnitt 3.3.2. durchgeführte Betrachtung der im Spektrometer herrschenden Potentialverhältnisse ergibt, daß anstelle der belegungsabhängigen Probenaustrittsarbeit ϕ_B tatsächlich die konstante Austrittsarbeit ϕ_{sp} des Analysereneingangs in die Energiebilanz eingeht.

Zur Deutung von UP-Spektren sind eine Reihe von Photoemissionsmodellen entwickelt worden (24). Mit Hilfe eines von Berglund u. Spicer (25) vorgeschlagenen, für Emission aus dem Volumen gültigen Modells konnte gezeigt werden, daß die in den Spektren aufgezeichnete Energieverteilung der Photoelektronen die Zustandsdichte $N(E_1)$ der besetzten Energieniveaus im Valenzband eines Festkörpers widerspiegelt. Es werden drei, voneinander unabhängige Schritte angenommen:

- a) Optische Anregung eines Elektrons aus dem Anfangszustand E_1 in einen unbesetzten Endzustand E_f , gegebenenfalls unter Erhaltung des Wellenvektors $\vec{k}$ (direkter Übergang). Emission ist nur für Elektronen der Energie $E_f^F = E_1^F + h\nu > \phi_B$ möglich. Die Zahl der angeregten Elektronen ist proportional den Zustandsdichten $N(E_1)$ und $N(E_f)$ und ist zusätzlich durch das Matrixelement $\vec{p}_{1,f}(\vec{k})$, das die Übergangswahrscheinlichkeit beschreibt, gegeben. Für Primärenergien $h\nu > 40$ eV ist erfahrungsgemäß $N(E_f) \approx \text{const.}$, so daß die mit He II-Strahlung aufgenommenen UP-Spektren $N(E_1)$ abbilden.
- b) Wanderung des angeregten Elektrons zur Oberfläche, wobei inelastische Stöße stattfinden können. Durch diese wird die in den Spektren zu beobachtende Sekundärelektronenkaskade hervorgerufen. Zusätzlich bewirkt die Streuung der Elektronen unter Umständen eine Änderung der durch die optische Anregung erzeugten Energieverteilung.

c) Austritt in das Vakuum. Nur Elektronen mit einer $\vec{k}_1$ -Komponente, die größer als ein kritischer Betrag ist, können die Oberfläche verlassen. Die unter b) und c) angesprochenen Schritte werden zusammengefaßt in einer Austrittsfunktion $T(E_f, \vec{k})$, die nur bei kleinen Photonenenergien (< 20 eV) die im Schritt a) gefundene Elektronenverteilung wesentlich moduliert.

Die Anwendung dieses phänomenologischen Modells erbrachte gute Übereinstimmung zwischen berechneten und photoelektronenspektroskopisch ermittelten Bandstrukturen. Neuere Arbeiten befassen sich mit Oberflächenemission, Matrixelementmodulation, Winkelabhängigkeit und Vielteilchenprozessen (25).

Bei Adsorption tauchen im UP-Spektrum neue, dem Adsorbat zuzuschreibende Signale auf, wie dies erstmals von Eastman u. Cashion (27) für das System Ni/CO berichtet wurde. Demnach können mit UPS die Elektronenzustandsdichten von Chemisorptionskomplexen beobachtet werden. Allerdings ist eine Interpretation dieser Spektren schwieriger als im Fall reiner Oberflächen wegen der Überlagerungen, gegenseitig beeinflussten Emission aus Adsorbat- und Substratniveaus (28). Dennoch konnten die Valenzniveaus einer Reihe von Substanzen identifiziert und chemische Verschiebungen durch Korrelation mit den entsprechenden Gasphasenspektren bestimmt werden (29), wie es im folgenden Abschnitt beschrieben wird. Diese Informationen sind wichtig für ein vertieftes Verständnis der Chemisorptionsbindung. Neben der chemischen Natur adsorbierter Spezies können auch Wechselwirkungen zwischen Adsorbatteilchen oder Oberflächenreaktionen nach dem "fingerprint"-Verfahren mit UPS erkannt werden. Winkelaufgelöste UV-Photoelektronenspektroskopie, die mit der hier vorgegebenen Apparatur nicht betrieben werden konnte, ermöglicht zusätzlich die Bestimmung von Bindungsgeometrien und Orbitalsymmetrien.

2.1.2.2. Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Auch die röntgeninduzierte Photoemission kann mit Hilfe des 1-Elektronenmodells beschrieben werden (Abb. 3). Für die Energiebilanz gelten deshalb dieselben Beziehungen, wie sie bereits für UPS angegeben wurden. In der folgenden Erörterung sollen Valenzband- und Kernniveausignale getrennt beschrieben werden:

a) Emission aus dem Valenzband

Auch XPS wird häufig zur Valenzbandbestimmung reiner Festkörper herangezogen (30). Infolge der hohen Anregungsenergie sind $\vec{k}$ -Erhaltungsregel und Endzustandsdichte $N(E_f)$ praktisch ohne Einfluß auf die registrierten Energieverteilungskurven.

Der Vergleich von UP- und XP-Valenzbandspektren läßt deutlich die Abhängigkeit, beispielsweise der Matrixelemente von der Primärenergie erkennen (31).

Auf die ungünstigen Ionisierungsquerschnitte bei XPS für Adsorbatniveaus wurde bereits hingewiesen. Die dadurch bedingten langen Aufnahmezeiten von Spektren sind nur akzeptabel, wenn die untersuchten Systeme gegenüber dem Restgas der Apparatur inert sind. Derartige Studien ermöglichen aber die Auffindung tiefer liegender, mit UPS nicht beobachtbarer Valenzniveaus und erleichtern so die Zuordnung von Adsorbatsignalen (32).

b) Emission aus Kernniveaus

Im Gegensatz zu den Verhältnissen bei Valenzniveaus sind die Ionisierungsquerschnitte für Adsorbat-Kernniveaus vergleichbar mit denen des Substrates, so daß XPS ebenfalls für Adsorptionsuntersuchungen eingesetzt werden kann. Neben einer quantitativen Analyse können vor allem chemische Verschiebungen gemessen werden. Im folgenden sollen diese Punkte näher ausgeführt werden:

Die Identifikation der in der Probe anwesenden Elemente erfolgt unter Anwendung der im Abschnitt 2.1.2.1. angegebenen Energiebilanz unmittelbar aus den E_{kin} -Werten der gefundenen Signale. Die so bestimmten Bindungsenergien entsprechen den Röntgenniveaus der Elemente. Die Zuordnung der Peaks geschieht mit Hilfe von Tabellen (33). Die Peakflächen stellen ein Maß für die Konzentrationen der Stoffe dar. Aus Gründen, wie sie auch in ähnlicher Weise für die Auger-Elektronenspektroskopie zutreffen, müssen für die Anwendung von XPS als quantitativer Oberflächenanalysemethode bezüglich des Photoemissionsprozesses idealisierte Modellvorstellungen zugrunde gelegt werden (34). Trotzdem können Elementkonzentrationen hinreichend gut bestimmt werden, so daß in einer Vielzahl von Fällen mit XPS adsorptionskinetische Untersuchungen mit Erfolg durchgeführt wurden (35).

XP-Spektren enthalten außer den Signalen, die den Röntgenniveaus zuzuordnen sind, noch eine Reihe weiterer Peaks: Außer Photoelektronen setzt die Röntgenstrahlung auch Auger-Elektronen frei. Aufgrund des andersartigen Mechanismus des Auger-Prozesses (s. Abb. 3) bleibt deren Peaklage auf der E_{kin} -Skala auch bei geänderter Primärenergie erhalten, wodurch eine Unterscheidung beider Signaltypen möglich ist.

Die einen Hauptpeak begleitenden Satelliten werden aus zweierlei Gründen hervorgerufen. Neben der Multiplett-Aufspaltung bei Systemen, deren Zustände nicht vollständig besetzt sind ("open-shell"), sind die bereits erwähnten shake-up Prozesse zu nennen (36), die hier nicht näher diskutiert werden müssen. Bemerkt sei lediglich, daß diese Verlustpeaks die Bestimmung von Signalintensitäten erschweren, andererseits aber Aufschluß über den Bindungszustand von Atomen geben (37).

Die Hauptbedeutung von XPS liegt jedoch in der Messung chemischer Verschiebungen von Kernniveaus, die durch die Umverteilung der Valenzelektronen bei der Bildung von chemischen Verbindungen oder bei Adsorption hervorgerufen werden. Mit XP-Spektren lassen sich verschie-

den adsorbierte Spezies und die Wechselwirkung zwischen Adsorbaten nachweisen. Die Unterscheidung zwischen molekularer und dissoziativer Adsorption ist ebenso möglich wie die Beobachtung von Reaktionen an der Oberfläche einer Probe (38).

Eine quantitative Interpretation chemischer Verschiebungen ist nur bei Gasen mit einem relativ einfachen, elektrostatischen Modell möglich (39). Zur Charakterisierung der Stärke einer Adsorptionsbindung wird das Festkörperspektrum eines Adsorbats mit seinem Gasespektrum verglichen. Die ermittelte Bindungsenergie­differenz ΔE ist aber nicht nur durch die Ladungsverteilung ΔE_B bei der Bindungsbildung bestimmt (40):

$$\Delta E = E_{\text{gas}} - E_{\text{ads}}^F = \pm \Delta E_B \pm \Delta E^R + \beta$$

So müssen die unterschiedlichen Relaxationsenergien E^R für den gasförmigen und den adsorbierten Zustand berücksichtigt werden. Unter Relaxation wird hier die Energieabsenkung des ionisierten Endzustandes durch Umverteilung der übrigen Elektronen des Systems verstanden (41). Demzufolge entsprechen die spektroskopisch ermittelten E_B^F -Werte nicht den Bindungsenergien im Grundzustand, wie dies mit Koopmans Theorem angenommen wird.

Eine zusätzliche Schwierigkeit ist dadurch gegeben, daß die bei Gasen ermittelten Ionisierungsenergien auf das Vakuumniveau bezogen sind, während die Bindungsenergien bei Festkörpern auf das Fermi-Niveau bezogen sind (Referenzniveau-Problem). Die Größe β ist i.a. nicht identisch mit der Probenaustrittsarbeit ϕ_B , und es bestehen prinzipielle Zweifel an ihrer Bestimmbarkeit (42).

Die Ausführungen zeigen, daß mit XPS Adsorptionssysteme charakterisiert werden können, wenn auch die quantitative Interpretation der Meßergebnisse mit Schwierigkeiten behaftet ist.

2.1.2.3. Auger-Elektronenspektroskopie (AES)

Im Unterschied zur Photoelektronenspektroskopie sind bei der Emission von Auger-Elektronen drei Energieniveaus beteiligt, und das System liegt im Endzustand doppelt ionisiert vor. Der Auger-Prozeß (43) wird über einen 3-Schritte-Mechanismus beschrieben (Abb. 3):

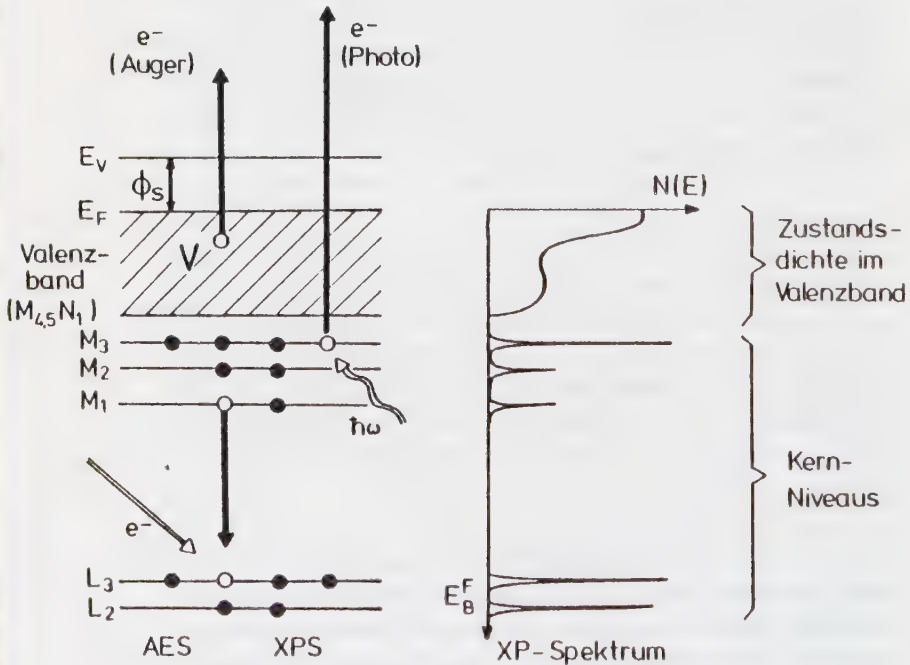


Abb. 3: Schematische Darstellung des Auger- u. Photoelektronenemissionsprozesses

Im Beispiel der gezeigten Abbildung ionisiert der einfallende Elektronenstrahl das L_3 -Niveau. Das nun angeregte System relaxiert,

indem ein Elektron aus einem höheren Niveau (M_1) in das L_3 -Niveau übergeht. Die dabei frei werdende Energie ($E(L_3) - E(M_1)$) kann vom System entweder unter Aussendung eines Röntgenquants oder durch strahlungslose Energieübertragung auf ein weiteres Elektron (V) abgegeben werden. Die kinetische Energie, mit der dieses Auger-Elektron die Probe verläßt, ist, abgesehen von der Austrittsarbeit ϕ_s , nur durch die Energieniveaus bestimmt, die an dem hier geschilderten L_3M_1V -Augerübergang beteiligt sind (44), nämlich: $E_{kin} + \phi_s = E(L_3) - E(M_1) - E'(V)$, wobei mit $E'(V)$ berücksichtigt wird, daß vor Aussendung des Auger-Elektrons das System bereits einfach ionisiert ist. Im Unterschied zur Photoelektronenspektroskopie geht hier die Energie der Primärstrahlung nicht in die Energiebilanz ein.

Da die Auger-Energien durch die elementspezifischen Röntgenniveaus festgelegt sind, kann die chemische Zusammensetzung einer Probe ermittelt werden. Für eine Identifikation der infrage kommenden Elemente stehen ein Tabellenwerk (45), eine Übersichtsgraphik (46) sowie ein Spektrenkatalog (47) zur Verfügung.

Die Intensitäten aufgenommener Signale sind proportional zu den einzelnen Elementkonzentrationen. Hierauf beruht die weit verbreitete Anwendung der AES als quantitativer Analysentechnik, beispielsweise bei der Ermittlung von Tiefenprofilen (48) oder, im Bereich der Chemisorption, zur Bestimmung von Haftwahrscheinlichkeiten (49), isosterer Adsorptionswärmen etc. In die Peakintensitäten gehen noch weitere Parameter ein, u.a. Ionisierungsquerschnitte, Übergangswahrscheinlichkeiten, Austrittstiefen usw., die teilweise nur abgeschätzt werden können (50). Die Berechnung absoluter Signalintensitäten führt deshalb zu Fehlern in der Größenordnung von 100 %. Deshalb müssen Auger-Signale gegen eine zweite Meßmethode gesiebt werden. In der vorliegenden Arbeit wird die Änderung der Austrittsarbeit ϕ_s zum Vergleich herangezogen (s. 2.2.).

Neben den, aus den Röntgenniveaus abgeleiteten Signalen treten noch zusätzliche Peaks in den Auger-Spektren auf. Die durch diskrete Energieverluste entstehenden niederenergetischen Satellitenpeaks wurden bereits in Abschnitt 2.1.1. erwähnt. Hinzu kommen die über Spin-Austauschkräfte zu erklärenden Signale, deren Existenz auf die begrenzte Gültigkeit des Röntgenniveauschemas bei der Zuordnung von Auger-Energien hinweist. Die zugrundegelegte jj-Kopplung trifft nur für schwere Atome zu, bei leichteren Elementen ($Z < 50$) muß zunehmend L S-Kopplung mitberücksichtigt werden, wodurch die Zahl möglicher Elektronenkonfigurationen erhöht wird. Auch der angegebene 3-Schritte-Mechanismus stellt in gewisser Hinsicht nur einen Formalismus dar. Wie die Existenz des nach den Röntgenauswahlregeln verbotenen KL_1L_2 -Übergangs zeigt, läuft bei der Emission von Auger-Elektronen ein Synchronprozeß ab.

Weitere Signale entstehen durch die sog. "cross transitions", d.h. Auger-Übergänge, an denen Substrat- und Adsorbatniveaus gleichzeitig beteiligt sind (51).

Bei der Bildung einer chemischen Verbindung oder eines Adsorptionskomplexes können die Auger-Signale auf der E_{kin} -Skala verschoben werden, wie es auch der Fall in XP-Spektren ist. Diese chemischen Verschiebungen treten jedoch i.a. für Kernniveauübergänge des Substrats bei Chemisorptionssystemen nicht auf. Neben einer Intensitätsabschwächung kann allenfalls eine Linienverbreiterung dieser Signale beobachtet werden (23). Aus den unterschiedlichen Feinstrukturen der Adatom-Peaks können jedoch Informationen gewonnen werden. So kann die für Adsorptionsuntersuchungen wichtige Frage, ob Kohlenmonoxid dissoziativ oder molekular adsorbiert wird, mit Hilfe der verschiedenen Feinstrukturen des C-Signals entschieden werden (52). In ähnlicher Weise können chemisorbierter und oxidisch gebundener Sauerstoff deutlich unterschieden werden (53).

Auch im Fall der AE-Spektroskopie bereitet eine quantitative

Interpretation von chemischen Verschiebungen Schwierigkeiten, da - wie bei der Röntgenphotoelektronenspektroskopie - ein Relaxations-term zu berücksichtigen ist (54). Ferner steuern zur Gesamtverschiebung des Signals alle drei, am Übergang beteiligten Niveaus bei.

Auch die Ermittlung von Valenzbandstrukturen aus XVV- oder XUV-Übergängen erweist sich als problematisch. Zahlreiche Mehrelektronenprozesse (55) sowie die Notwendigkeit, XUV-Signale erst entfalten zu müssen, erschweren eine Deutung der Spektren.

In der vorliegenden Arbeit wurde die AE-Spektroskopie zur Überprüfung der Reinheit von Aufdampffilmen eingesetzt und die Oberflächenkonzentration von Kontaminanten ermittelt.

2.2. Messung der Änderung der Elektronenaustrittsarbeit

2.2.1. Meßprinzip der Schwingkondensatormethode

Ein Blick auf die Fülle der bereits vorliegenden experimentellen Daten zeigt (56), daß die Änderung der Elektronenaustrittsarbeit ϕ eine der am häufigsten aufgenommenen Meßgrößen zur Charakterisierung der Adsorption darstellt. Entsprechend groß ist auch die Zahl der zur Verfügung stehenden Meßverfahren (57). In der vorliegenden Arbeit wird die $\Delta\phi$ -Bestimmung nach der vor allem von Mignolet (58) weiterentwickelten Kelvin-Methode durchgeführt. Hierbei nutzt man das sich zwischen zwei elektrisch leitend verbundenen Metallen einstellende Kontaktpotential V_{SR} aus, das durch die unterschiedlichen Austrittsarbeiten an beiden Metallen gegeben ist (59):

$$V_{SR} = \phi_S - \phi_R$$

Zur Messung bilden die Probe und eine Referenzelektrode einen

Parallelplattenkondensator. Durch periodische Änderung des Plattenabstandes (schwingende Referenzelektrode) erhält man einen Verschiebungsstrom $i(t)$, der über einen Lock-In Verstärker (s. 3.4.2.) beobachtet wird:

$$i(t) = \frac{dQ}{dt} = V_{SR} \cdot \frac{dC}{dt}$$

Es ist üblich, den Schwingkondensator bei einer Eigenfrequenz der Referenzelektrode zu betreiben, um mit niedriger Anregungsleistung auszukommen. Hierbei muß jedoch auf hinreichenden Abstand zwischen Anregungsfrequenz und die Messung störenden Netzfrequenzen geachtet werden. Eine instabile Schwingung, wie sie beispielsweise durch ungünstige mechanische Kopplung der Referenzelektrode an das Anregungssystem oder auch durch Eigenvibrationen der gesamten Apparatur verursacht wird, setzt den Rauschpegel der Meßsignale hinauf und vermindert somit die Meßgenauigkeit.

Das Kontaktpotential ist durch die Größe der Gegenspannung gegeben, die zum Herbeiführen des Nullsignals ($i(t) = 0$) an die Probe gelegt werden muß. Im Fall von Adsorption ändert sich infolge der erzeugten Dipolschicht auf der Probenoberfläche die Austrittsarbeit ϕ_S . Es gilt daher: $\Delta\phi_S = \Delta V_{SR}$, unter der Voraussetzung $\Delta\phi_R = 0$. Daß die hier verwendete Referenzelektrode (s. 3.2.4.) gegenüber den Meßgasen CO und H₂ tatsächlich inert ist, konnte Papp nachweisen, der nebeneinander die Bestimmung von $\Delta\phi$ mittels der raumladungsbegrenzten Diode und der Schwingkondensator-methode durchführte (60).

Abschließend sei noch auf den besonderen Vorteil der Kelvin-Methode hingewiesen, nämlich die Möglichkeit, $\Delta\phi$ mit großer Meßgenauigkeit (ca. 1 meV) direkt zu ermitteln, wobei die Meßgase keine Veränderung erleiden, wie es z.B. durch die Glühkathode bei der Dioden-Methode der Fall sein kann.

2.2.2. Aussagekraft, Anwendungen der $\Delta\beta$ -Bestimmung

Aus dem Vorzeichen von $\Delta\beta$ kann auf die Polarität der Dipolschicht, und damit auf den Ladungsübergang bei der Adsorption bzw. auf die Polarisation der adsorbierten Moleküle geschlossen werden. Die Berechnung von Dipolmomenten aus der Änderung der Austrittsarbeit ist zumindest in 1. Näherung möglich (6). Darüber hinaus ist $\Delta\beta$ eine von der Beladung stark abhängige Meßgröße, die bei Erreichen der Monoschicht in deutlicher Weise in eine Sättigung übergeht, wovon z.B. bei der Oberflächenbestimmung Gebrauch gemacht wird (61). In Abb. 15 wird die Beladungsabhängigkeit von $\Delta\beta$ gegenüber Kohlenmonoxid an Eisenaufdampffilmen wiedergegeben, wie sie von Heinrich (11) ermittelt wurde. Durch Eichung der Auger- und XP-Signalintensitäten gegen Schwingkondensatormessungen können daher mit diesen Spektroskopien quantitative Angaben für die Beladung gemacht werden.

3. Das Elektronenspektrometer

Für die Messungen stand ein Elektronenspektrometer der Firma Vacuum Generators (East Grinstead, England) zur Verfügung. Es ist in der Grundkonzeption dem von C.R. Brundle et al. (62) bereits beschriebenen ESCA III-Gerät der gleichen Firma ähnlich. Im folgenden sollen daher nur die für das Verständnis unmittelbar notwendigen Grundprinzipien benannt, sowie einige apparative Ergänzungen erläutert werden.

Abb. 4 zeigt das Blockdiagramm des Ganz-Metallpumpstandes, mit dem routinemäßig Drucke im UHV-Bereich erhalten werden. Hierfür muß die Apparatur lediglich ca. 10 Stunden bei 180°C ausgeheizt werden. Nach einer ca. 5-stündigen Abkühlperiode erfolgt sukzessive Zugabe von flüssigem Stickstoff in die Kühlfallen KF 1 und KF 2 der noch heißen Apparatur. Gleichzeitig wird mit dem Ausgasen der Energiequellen und Druckmeßgeräte sowie des Probenträgers begonnen. Im Verlauf der nächsten 10 - 15 Stunden stellen sich Drucke $\leq 3 \cdot 10^{-8}$ Pa ein.

3.1. Die Pumpsysteme

3.1.1. Der UHV-Pumpkreis

Wie dem Blockdiagramm unmittelbar zu entnehmen ist, enthält die Apparatur drei verschiedene Pumpkreise, die jeweils von einer Drehschiebepumpe (DP) ausgehen. Die bei DP 1 beginnende Pump-
linie dient der Erzeugung des Ultrahochvakuums im Spektrometer. Hier ist die große Öldiffusionspumpe ÖP 1 angeordnet, die sowohl in der Spektrometer- als auch der Probenkammer das Vakuum aufrecht erhält. Rückdiffundierendes Pumpenöl wird in der Kryofalle KF 1 aufgehalten. Im Falle eines Lufteinbruchs stellt der Schutzschalter VS die Diffusionspumpe ab. Mit Hilfe der in der Spektrometerkammer sitzenden Titan-Sublimationspumpe TSP können die Partialdrucke reaktiver Gase noch weiter gesenkt werden.

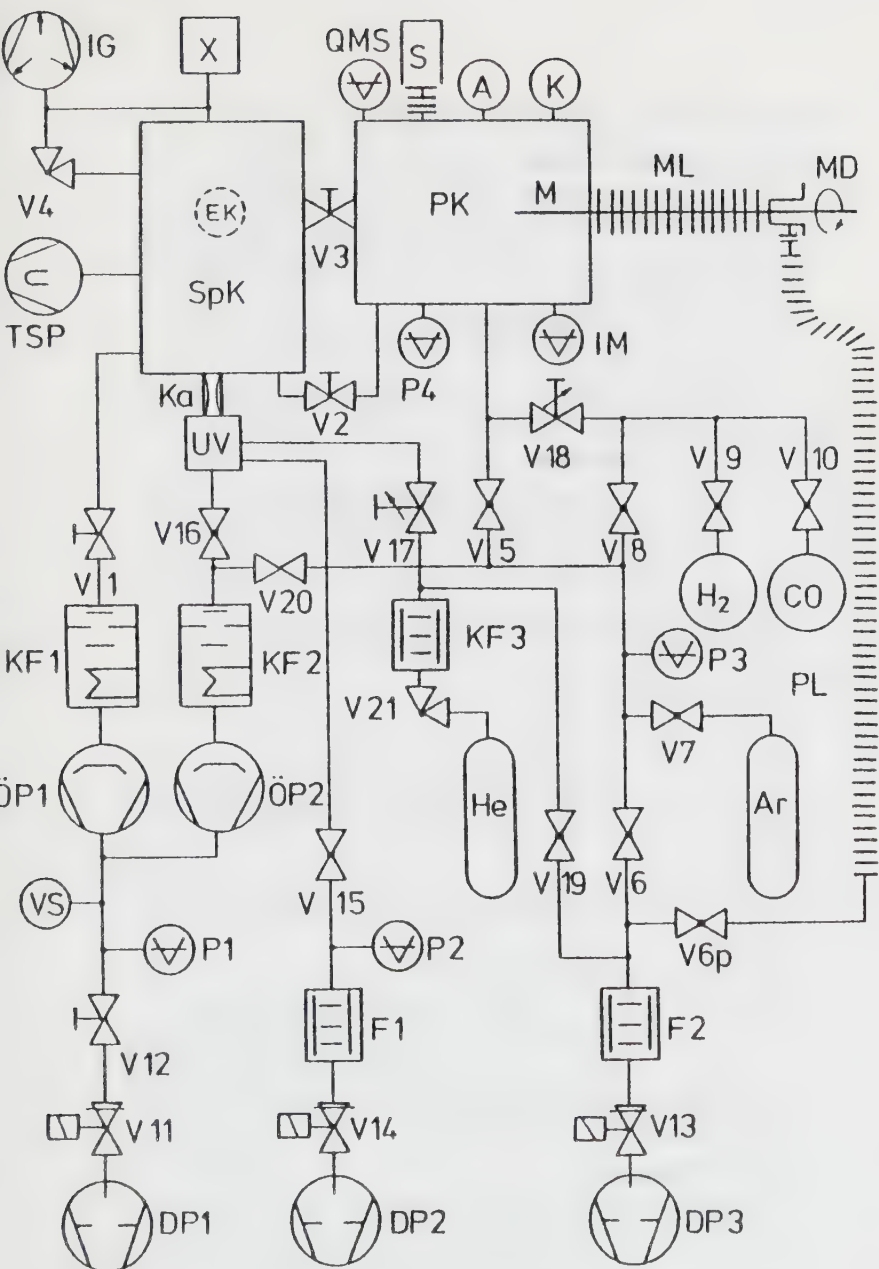


Abb.4: Blockdiagramm der Ultrahochvakuum - Apparatur

Erläuterungen zu Abb. 4: Blockdiagramm der UHV-Apparatur

- A: Aufdampfquelle, Eigenbau (vgl. Abb. 6)
- Ar: 10 l-Stahlflasche, Argon (Reinheit 99,9995%), Fa. Linde
- CO: Kohlenmonoxid- 11 -Gasvorratskolben aus Duran 50, Eigenabfüllung aus 10 l-Stahlflasche der Fa. Griesheim (Reinheit: 99,997 Vol %)
- DP: 2-stufige Drehschieberpumpe der Fa. Edwards Vacuum Components, England
- DP 1 ED 330; DP 2:ED 50; DP 3:ED 100 Die Kennzahlen entsprechen - 3; dem Saugvermögen in l/min
- EK: Elektronenkanone, LEG 32
- F1,F2: Sorptionsfallen, ausheizbar, Molekularsiebfüllung (10 Å)
- He: 10 l-Stahlflasche, Helium (Reinheit 99,999%) Fa. Linde
- H₂: Wasserstoffglasampulle (1 l, 1 atm, Reinheit 99,9995%) Fa. Linde
- IG: Ionengetterpumpe, Saugvermögen 8 l/s, Fa. Edwards
- IM: Ionisationsmanometer VIG 10
- K: Argonionen-Kanone ASG 1
- Ka: Kapillare
- KF: Kryofalle, KF1:CCT100; KF2:CCT50; KF3: ausheizbare Sorptionsfalle MSS 50 (Molekularsieb 5 Å), einkühlbar mit flüss. Stickstoff
- M: Manipulator
- MD: differentiell gepumpte Manipulator-Drehdurchführung, viton-gedichtet
- ML: Manipulator-Lineardurchführung
- ÖP: Öldiffusionspumpe Fa. Edwards, Pumpenöl: Santovac 5 ($p \approx 1 \cdot 10^{-8}$ Pa bei Raumtemperatur), ÖP1:ED4, Saugvermögen 600 l/s; ÖP2:ED2, Saugvermögen 150 l/s;
- P1-4: Pirani-Meßköpfe, P4 ausheizbar (PVG2), P1-3:PVG1
- PK: Probenkammer
- PL: flexible Pumpleitung
- QMS: Quadrupol-Massenspektrometer Q8K

- S: Schwingkondensator-Referenzelektrode, Eigenbau (vgl. Abb. 7)
- SpK: Spektrometerkammer, magnetisch abgeschirmt durch einen Mu-Metallmantel
- TSP: Titansublimationspumpe
- UV: UV-Gasentladungslampe
- V: Ventile
- a) vitongedichtete Plattenventile: V1, V2, V3
 - b) vitongedichtete Federbalgventile:
 - Typ VRD 25: V6
 - Typ GH7 : V6p, V7, V8, V19, V21
 - Typ EV-073: V9, V10, Fa. Huntington
 - V12, Edwards Speedivalve
 - c) Ganzmetall-UHV-Absperrventile:
 - Typ CR25: V4, V5, V16
 - Typ CR14: V15, V20
 - d) Magnetventile: Edwards-Solenoid-Ventile: V11, V13, V14
 - e) Dosierventile:
 - Typ MD 6: V17
 - 951-5100: V18, sapphirgedichtet, Fa. Varian
- VS: Vakuumschalter VSK 1 B, Fa. Edwards
- X: Röntgenquelle, Zwillingsanode (Mg, Al)
- (Bei fehlender Angabe der Herstellerfirma handelt es sich um Vakuum-Generators-Geräte)

3.1.2. Das Gasversorgungssystem der UV-Lampe

Das zur Speisung der UV-Lampe (UV) verwendete Helium wird einer 10l-Gasflasche entnommen, die über eine Kupferrohrleitung an die Apparatur angeschlossen ist. Die stickstoffgekühlte Sorptionsfalle KF3 dient einer zusätzlichen Reinigung des eingelassenen Gases. Mit dem Dosierventil V 17 erfolgt dann die Einschleusung des Heliums in die Lampenkammer. Mittels eines hier nicht weiter zu beschreibenden, zweistufigen differentiellen Pumpsystems (DP2 und ÖP2) wird der Heliumdruck stark reduziert. So verursacht das durch die Kapillare Ka (vgl. Abschnitt 3.3.1.) in die Spektrometerkammer einströmende Edelgas dort nur einen Druckanstieg auf etwa $4 \cdot 10^{-7}$ Pa, während der Betriebsdruck für die Lampe bei ca. 5 Pa liegt (Meßstelle: Pirani P2)

Schutz vor rückdiffundierendem Pumpenöl bietet die Sorptionsfalle F1. Zusätzlich verhindern die an den Rotationspumpen sitzenden Magnetventile V11, V13 und V14 bei einem Ausfall der Pumpen ein Eindringen des Öls in die Vakuumleitungen.

3.1.3. Der Gasdosierteil, Belüftung der Apparatur

Das von DP 3 ausgehende Leitungssystem erlaubt eine Reihe von Manipulationen:

Eine Belüftung der Apparatur ist bei geschlossenen V6, V8 und V20 über V7 und V5 möglich. Zum Ausbau der Aufdampfquelle und des Probenträgers- was zu jeder Messung erneut notwendig war -genügt es, nur die Probenkammer zu belüften. Hierzu sind lediglich zusätzlich V2 und V3 zu schließen. Zur Wiederherstellung des Vakuums wird zunächst der Rezipient mit DP3 evakuiert (Pirani-Anzeige P4), sodann V5 geschlossen und durch langsames Öffnen von V3 (Beobachtung der Druckanzeige des Getterpumpen-IM's) die Probenkammer an die UHV-Pumplinie angehängt.

Die verwendeten Meßgase, Wasserstoff und Kohlenmonoxid, wurden über das Dosierventil V18 in das Spektrometer eingelassen. In

gleicher Weise gelangte das für Edelgasionenbombardemente benötigte Argon in die Apparatur. Der gesamte Gasdosiertell (V20, V10, V8, V9, V10) ist nachträglich im Eigenbau erstellt worden, da ein ursprünglich montiertes System nicht den üblichen UHV-Ansprüchen genügte.

Die Drehdurchführung MD muß ständig evakuiert werden (V6p, PL), da ansonsten eine Drehung des Manipulators zu erheblichen Druckstößen führt. Zusätzlich treten elektrische Überschläge von dem Hochspannung führenden Manipulator gegen Masse auf.

3.2. Die Probenkammer

In der Probenkammer PK erfolgt die Herstellung der Aufdampffilme. Sie ist ferner Sitz der Druckmeßgeräte und einer Argonionenkanone K. Zur Messung der Änderung des Oberflächenpotentials ist eine Schwingelektrode S vorgesehen.

3.2.1. Der Manipulator

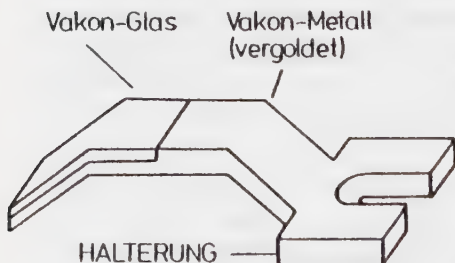
Zur Abwicklung der einzelnen Arbeitsgänge (Filmaufdampfen, Oberflächenpotentialmessung, Spektroskopieren etc.) muß die Probe in verschiedene Positionen gebracht werden. Dies geschieht mit Hilfe eines 105 cm langen stabförmigen Manipulators M, der in einem ausheizbaren Federbalg an der Probenkammer sitzt. Zwei Mikrometerfeintriebe ermöglichen ein Justieren der gesamten Anordnung in horizontaler und vertikaler Richtung.

Mit Hilfe der differentiell gepumpten Drehdurchführung MD kann die beim Spektroskopieren im Brückenstück (vgl. Abschnitt 3.3.) sitzende Probe auf die einzelnen Primärstrahlungen ausgerichtet werden. Der von den übrigen Teilen des Manipulators elektrisch isolierte Stab nimmt die zur Kühlung oder Beheizung des Probenträgers benötigten elektrischen und mechanischen Leitungen auf. Der Temperaturmessung dient ein Ni,Cr/Ni,Al-Thermoelement. Sämtliche Anschlüsse sind extern am Manipulatorende zugänglich. Hier

befindet sich auch die Klemme zum wahlweisen Anlegen des Verzögerungspotentials beim Spektroskopieren oder der Gegenspannung bei der Messung mit dem Schwingkondensator (s. 3.3.2. und 3.4.2.).

3.2.2. Der Probenträger

Da die von verschiedenen Parametern (63) abhängige Struktur der Aufdampffilme auch von der Art der Unterlage bestimmt wird, wurden die Filme nicht nur auf dem gelieferten Metallträger, sondern vorzugsweise auf einem selbstgefertigten Glasträger kondensiert. Auf diese Weise sollte Anschluß an die im Institut unter Verwendung von Meßzellen aus Glas durchgeführten Untersuchungen gewonnen werden. Wie Abb. 5 zu entnehmen ist, erstreckte sich die Begläserung



(Gesamtfläche: $0,9 \text{ cm}^2$) nur auf den vorderen Teil des 40 mm langen und 6 mm breiten Trägers. Da bei der Filmherstellung die gesamte Oberfläche bedampft wurde, legen die großanordnungsmäßig 10 nm dicken Aufdampffilme über den Vakongmetallteil des Trägers auf Verzögerungspotential.

Abb. 5: Probenträger

Aus diesem Grunde mußte der

Glas-Metallübergang sorgfältig plan geschliffen werden. Dennoch wurde der Übergang im Laufe der Zeit hochohmig, weil das benutzte Material durch große Temperaturunterschiede (Meßtemperatur: 77 K, Trägerreinigung bei 570 K) zusehends alterte. Dieser Effekt vergrößerte dann die Messungen mit dem Schwingkondensator und äußerte sich in Extremfällen sogar in einer Verschiebung der Auger-Signale bezüglich der Energieskala, da nun die Probe während des Spektroskopierens elektrisch aufgeladen wurde.

Bei der Aufnahme von Auger- und UP-Spektren wird nur der vorderste, unter einem Winkel von 45° abgelenkte Teil des Trägers erfasst, während die nicht fokussierte Strahlung der Röntgenquelle eine größere Fläche bestreicht.

3.2.3. Die Aufdampfquelle, Filmherstellung

Durch direktes Beheizen einer Wendel aus spektralreinem Eisendraht (Firma Materials Research, Drahtdurchmesser $\phi = 0,5$ mm) wurden auf dem Probenträger Aufdampffilme hergestellt. Zu diesem Zweck wurde die in Abb. 6 gezeigte, aus Glas gefertigte Aufdampfquelle gebaut, die über einen Glas-Metallübergang an die Apparatur angesetzt wird. Vier Wolframsteher sind jeweils paarweise an einem Ende mit 0,5 mm starken Platindrahtbögen überbrückt. Diese wiederum dienen als Halterung für den V-förmig gebogenen Eisendraht. Mit dieser gewählten Anordnung ist es nun möglich, Stehersystem und Eisenbügel voneinander unabhängig zu beheizen und somit eine optimale Reinigung zu erzielen. Hierzu werden drei, in geeigneter Weise geschaltete Stromkonstanter (Firma Gossen, Typ 14 K 8 R 3) verwendet. Während des Abdampfens wird nur der Eisenbügel geglüht.

Die mit einem Normschliff (NS 29) versehene Glashaube verhindert dabei eine Bedampfung der übrigen Probenkammer. In ihrem Inneren sind zwei Pt-Folien eingeschmolzen, die eine Widerstandsmessung und somit eine Abschätzung der bereits abgedampften Eisenmenge zulassen. Bei der Filmherstellung ruht der Probenträger in ca. 5 cm Entfernung vor der Abdampföffnung der Glashaube.

Zu jeder Messung mußte die gesamte Vorrichtung ausgebaut und gereinigt und ein neuer Eisenbügel eingesetzt werden.

3.2.4. Die Schwingelektrode

Zur Messung der Kontaktpotentialänderung war nahe dem Ventil V3 eine Schwingelektrode montiert. Die gesamte Anordnung mußte mit-

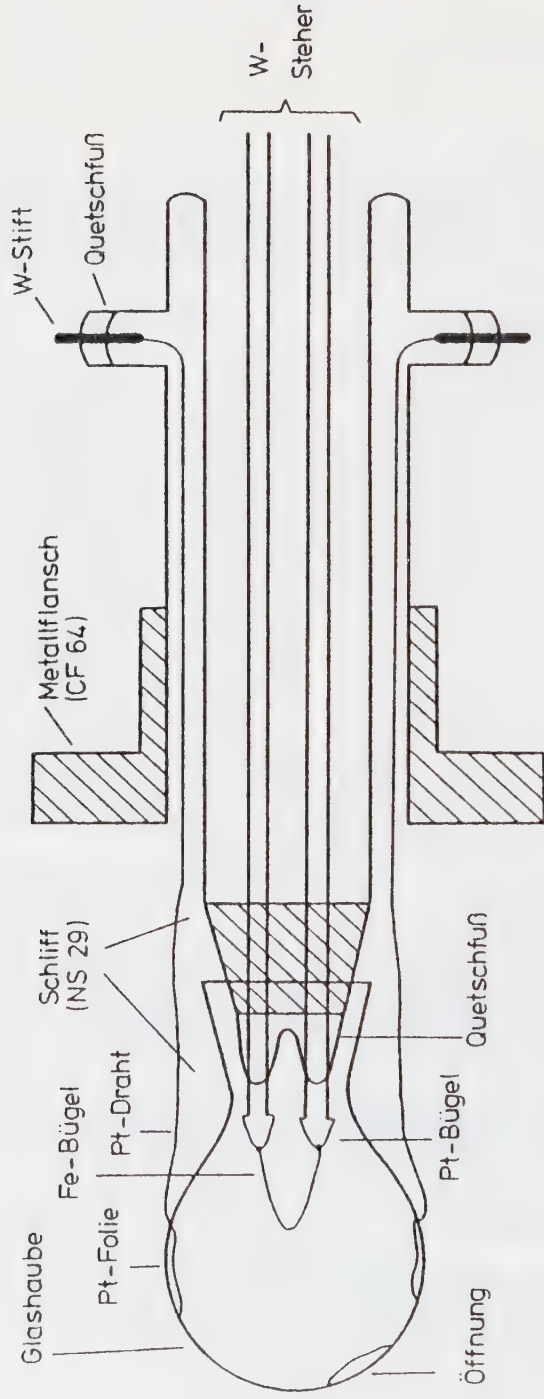


Abb. 6: Aufdampfquelle

tels eines flexiblen Balgs aus dem Manipulatorweg herausgenommen werden können, da sonst der Proben transfer in die Spektrometorkammer unmöglich gewesen wäre.

Die Verwendung eines vergoldeten V2A-Gitters mit etwa 80%-iger Transmission erlaubte Gaszugaben bei laufendem Schwingkondensator. Weitere Einzelheiten der nach einer Anregung von Papp (64) konzipierten Elektrode können unmittelbar der Abb.7 entnommen werden.

Erläuterungen zu Abb. 7

B: flexibler Balg, iustierbar

E: Einschmelzung

F: Conflat-Flansche (CF 35)

G: V2A-Gitter (vergoldet)

GM: Glas-Metallübergang

H: V2A-Blechhalterung

Ni: Ni-Üse, Abgriff für Meßsignal

WD: Wolframdrähte (0,2mm)

WS: Wolframstab (2 mm), teilweise beglast

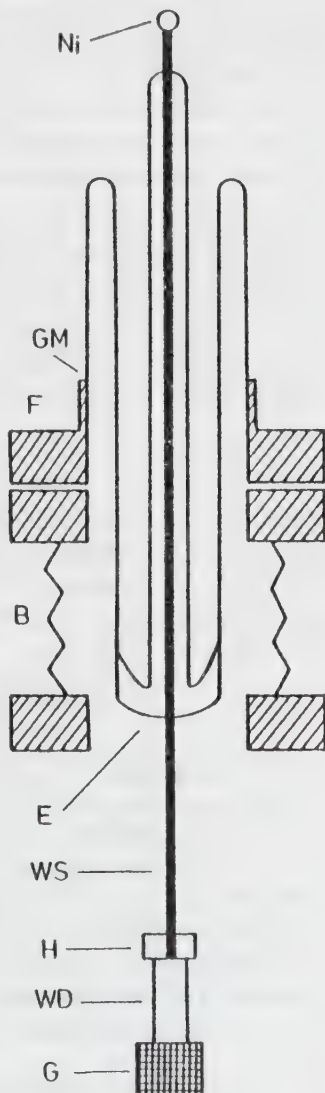


Abb. 7: Schwingelektrode

3.2.5. Druckmeßgeräte

Für die Druckmessung standen mehrere Geräte zur Verfügung. So konnten mit einem Quadrupolmassenspektrometer (QMS) Restgasanalysen angefertigt werden und der Reinheitsgrad der zudosierten Maßgase überprüft werden. Zusätzlich erleichterte das QMS eine mitunter notwendige Lecksuche. Neben der Aufzeichnung durch Schreiber konnten Massenspektren auch direkt auf ein Oszilloskop gegeben werden. Das QMS war auf Höhe der Schwingelektrode, also möglichst nahe zur Spektrometerkammer angebracht.

Bezüglich der Hauptpumpleitung befand sich im entferntesten Punkt der Probenkammer ein Ionisationsmanometer, dessen untere Maßgrenze bei $2 \cdot 10^{-9}$ Pa lag. Die benachbarte Argon-Ionenkanone konnte Gesamtdrucke hinunter bis zu $1 \cdot 10^{-6}$ Pa anzeigen. Der Feinvakuumbereich wurde mit einem Pirani-Manometer erfaßt.

3.3. Die Spektrometerkammer

Zur Aufnahme der Elektronenspektren wird die Probe durch V3 hindurch in die Spektrometerkammer gefahren und befindet sich dann im sogenannten Brückenstück, einem Metallkasten, der von den verschiedenen Energiequellen gemäß Abb. 8 umgeben ist. Das Brücken-

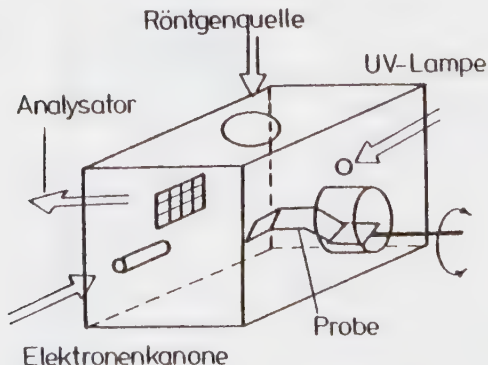


Abb. 8: Brückenstück (Schema)

stück liegt - wie auch die Probe - auf dem angelegten Verzögerungspotential und ist gegenüber dem Spektrometer elektrisch isoliert. Auf diese Weise herrscht um die Probe ein feldfreier Raum.

In der Spektrometerkammer ist eine direkte Beobachtung der Probe nicht möglich, da hier, im Gegensatz zur Probenkammer, keine Sichtfenster vorhanden sind.

3.3.1. Die Energiequellen

Auch die verwendeten Energiequellen (UV-Lampe, Elektronenkanone und Röntgenquelle) sind in der zitierten Literatur detailliert geschildert worden und brauchen deshalb nicht erneut beschrieben zu werden. Eigens erwähnt seien nur die folgenden Punkte:

- a) Zwischen Röntgenquelle und Brückenstück sitzt ein Aluminiumfenster, das in der Röntgenquelle erzeugte Elektronen vom Analysator fernhält.

Zusätzlich stellt es - vakuumtechnisch gesehen - eine Drossel dar. So ist, unter der Voraussetzung, daß das Alu-Fenster sorgfältig ausgegast wurde und V4 geschlossen ist, bei Inbetriebnahme der Röntgenquelle kein Druckanstieg im Spektrometer zu verzeichnen. Das notwendige Betriebsvakuum ($p < 1 \cdot 10^{-3}$ Pa) hält nun die Ionengetterpumpe (IG) aufrecht. Es müssen die folgenden Betriebsbedingungen beachtet werden:

Strahlung: AlK_{α} (1486,6 eV), max. Anodenspannung: 15 kV
max. Anodenstrom : 66 mA
 MgK_{α} (1286,3 eV), max. Anodenspannung: 12 kV
max. Anodenstrom : 40 mA

- b) In der UV-Lampe, die über eine Querkapillare mit der UHV-Apparatur in Verbindung steht, wird UV-Strahlung nach dem Prinzip der Gasentladung erzeugt (65). Durch Absenken des He-Druckes in der Lampe kann neben He I (21,2 eV) - auch He II (40,8 eV) - Strahlung erhalten werden. Hierbei ändert sich die

Lampenfarbe von gelb nach blaugrün. Typische Betriebsdaten der Lampe sind:

Anodenstrom: 50 mA Anodenspannung: 500 V

- c) Bei der in der Apparatur vorgegebenen Geometrie beträgt der Winkel zwischen einfallender Primärestrahlung und der Normalen auf die Filmebene stets 45° . Dabei werden für die senkrecht zur Manipulatorachse angegebenen Drehwinkel auf der Manipulatorskala die folgenden Werte gewählt:
 AES: -45° XPS: 0° UPS: $+90^{\circ}$
- d) Vor jeder Messung müssen sämtliche Energiequellen mehrere Stunden lang entgast werden. Gleichzeitig gelangt man so zu stabilen Betriebsbedingungen.

3.3.2. Das Analysatorsystem

Hierbei handelt es sich um einen dispersiv arbeitenden, elektrostatischen Analysator, in Kombination mit einem Verzögerungsfeld (s. Abb. 10). Das an Brückenstück und Probe angelegte Verzögerungspotential V_r bremst oder beschleunigt die emittierten Photoelektronen auf die Energie E'_{kin} . Über zwei geerdete Blenden, nämlich einen variablen Schlitz und einen Analysatoreintrittsspalt (Herzog-Platte) gelangen sie in den 150° -Hemisphärenanalysator (66).

Den Analysator durchlaufen nur Elektronen der kinetischen Energie $E \pm \Delta E$, wobei ΔE die Halbwertsbreite eines Signals und E die Paßenergie des Analysators bedeuten. Es gelten die nachstehenden Beziehungen (62):

$$E = H \cdot V \quad \text{mit } V: \text{ Analysatorspannung}$$

H : durch Geometrie gegebene Konstante

und für die relative Auflösung $\Delta E/E$ (67)

$$\Delta E/E = S/2R_0 + \alpha^2$$

S : Schlitzbreite

R_0 : mittlerer Hemisphärenradius

α : Halbwinkel-Apertur in Ebene der Ablenkung

Während des Aufnehmens eines Spektrums wird die Paßenergie konstant gehalten, das Verzögerungspotential hingegen kontinuierlich variiert. Unter diesen Bedingungen bleibt die relative Auflösung $\Delta E/E$ konstant, jedoch verringert sich die Transmission mit zunehmender kinetischer Energie der Photoelektronen (68).

Bei einer vorgegebenen Schlitzbreite $S = 2 \text{ mm}$ erhält man unter Vernachlässigung der Aberration (α^2 -Term) im Fall von UPS:

Paßenergie E	10 eV	20 eV
rel. Auflösung $\Delta E/E$	0,1 eV	0,2 eV

Bei XPS wird die Auflösung durch die natürliche Linienbreite ($\text{AlK}_{\alpha} : 0,8 \text{ eV}$) der nicht monochromatisierten Röntgenstrahlung (69) erheblich verschlechtert und liegt für eine Paßenergie $E = 100 \text{ eV}$ bei 2 eV.

Zur Aufnahme der elektronisch differenzierten Auger-Spektren wird die Analysatorspannung V mit einer sinusförmigen Wechselspannung ($\nu = 4,75 \text{ kHz}$, $U_0 = 0,5 \text{ V}$) moduliert.

Nachträglich mußte in das vor dem Analysator sitzende Blenden-system ein weiteres, geerdetes Gitter eingebaut werden, da bei Auger-Spektren infolge von Feldinhomogenitäten ein stark irregulärer Untergrundverlauf auftrat.

Die Potentialverhältnisse für das oben beschriebene Analysator-system sind in Abb. 9 dargestellt:

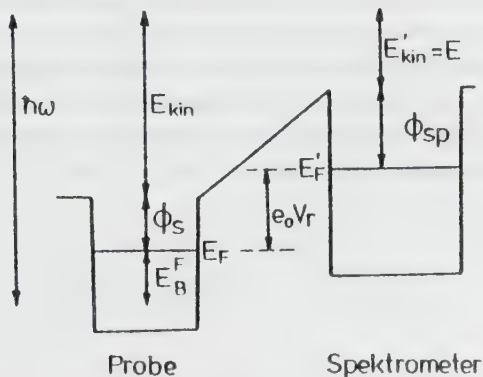


Abb. 9: Energiebilanz bei der PES

$\hbar\omega$: eingestrahlte Primärenergie

E_F : Fermi-Energie

ϕ_s : Austrittsarbeit (Probe)

ϕ_{ap} : Austrittsarbeit (Spektrometer)

V_r : Verzögerungspotential

E_B^F : Bindungsenergie, bezogen auf E_F

E_{kin}^F : Energie der Photoelektronen

E_{kin}^i : Energie der transmittierten Elektronen $\Rightarrow$ Paßenergie des Analysators

Mit Hilfe des Diagramms läßt sich die Richtigkeit der folgenden Aussagen bestätigen:

- a) Die auf das Fermi-Niveau bezogene Bindungsenergie E_B^F ist unabhängig von der Probenaustrittsarbeit ϕ_s und gegeben durch:

$$E_B^F = \hbar\omega - (E_{kin}^i + \phi_{ap} + |e_0| \cdot V_r)$$

wobei der Klammerausdruck direkt vom Digitalvoltmeter DVM angezeigt wird (Abb. 10).

- b) Eine Änderung ϕ_s der Austrittsarbeit beispielsweise infolge Adsorption bewirkt daher nicht eine Verschiebung des Gesamtspektrums relativ zur E_{kin} -Skala. Jedoch verschiebt sich mit ϕ_s der Beginn der bei niedrigen Energien auftretenden Kaskade aus mehrfach gestreuten Sekundärelektronen (Abb. 2), womit prinzipiell eine Bestimmungsmöglichkeit für ϕ_s gegeben ist. Allerdings ist hier die Meßgenauigkeit im Vergleich zur Schwingkondensatormethode erheblich schlechter (≈ 100 meV), da die Intensität der Sekundärelektronenemission vom Bedeckungsgrad der Oberfläche mit abhängt. Zusätzlich erzeugen die transmittierten Elektronen am Schlitzsystem des Analysators eine zweite, störende Kaskade (s. Abb. 25).

3.4. Die Meßelektronik

3.4.1. Die Spektrometerelektronik

Eine schematische Darstellung der zur Aufnahme von Elektronenspektren verwendeten Elektronik ist in Abb. 10 wiedergegeben. Der den Analysator verlassende Elektronenstrom liegt in der Größenordnung von nur 10^{-16} bis 10^{-13} A und wird deshalb mit einem Channeltron verstärkt (Channel Electron Multiplier, Typ B 419 BL/01, Fa. Mullard oder Valvo, Verstärkungsfaktor $1,7 \cdot 10^8$ bei 2,5 kV Betriebsspannung). Die erzeugten Pulse gelangen über einen Pulsanalysator und Pulseformer in ein Zählwerk (Rate-meter), dessen Analogausgang an den Y-Kanal eines X,Y-Schreibers angeschlossen ist. Die Elektronenspektren konnten aber auch direkt in einen Rechner vom Typ Nicolet 1074 gegeben werden, mit dem Vorteil, durch Mittelwertbildung eine Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses zu erzielen (70). Auch die Differenz zweier Spektren, z.B. des reinen und des belegten Substrats, konnte mit Hilfe des Rechners gebildet werden. Diese sog. "Differenzspektren" zeigen i.a. besonders deutlich die bei einer Adsorption ablaufende Elektronenumverteilung innerhalb eines Systems. Die zu durchlaufenden E_{kin} -Werte werden mit den Steuereinheiten "Sockelspannung" und "Scan-Amplitude" festgelegt. Die Summe beider Spannungen ergibt das Verzögerungspotential V_r . In die DVM-Anzeige gehen zusätzlich Paßenergie HV und Spektrometerraustrittsarbeit ein. Der ϕ_{sp} -Wert liegt bei etwa 5 eV und kann prinzipiell durch eine Eichung des Spektrometers bestimmt werden (62). Bei der Auger-Elektronenspektroskopie wird anstelle des Rate-meters ein Lock-In-Verstärker in den Meßkreis geschaltet, dem als Referenz die Analysatormodulationsspannung eingegeben wird.

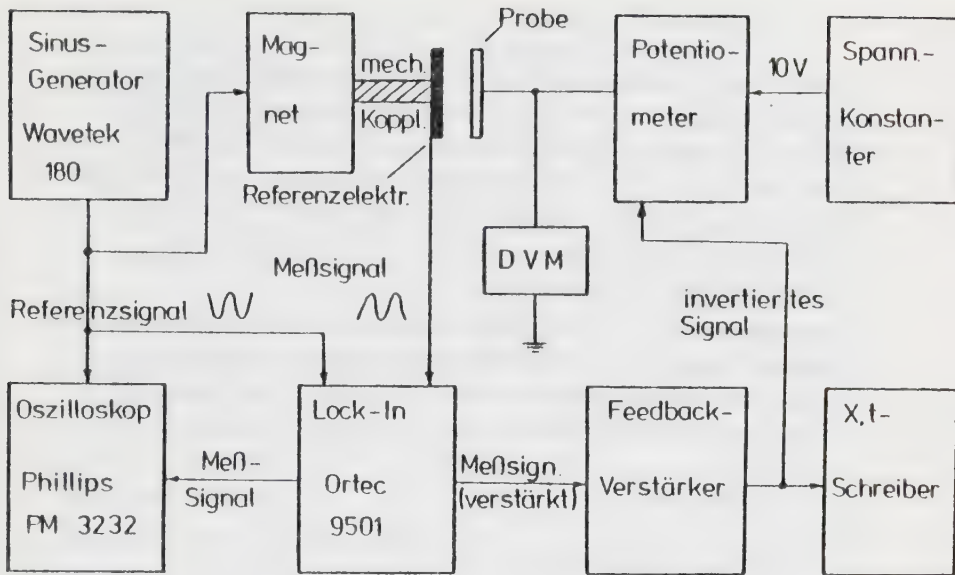


Abb. 11: Blockschaltbild der Schwingkondensatorelektronik

Meßsignal ließ sich mit dem Phasenschieber des Lock-In abgleichen, indem die Ausgangsspannung des Verstärkers auf ein Maximum gebracht wurde. Das 2-Kanal-Oszilloskop ermöglichte eine optische Kontrolle der Frequenzübereinstimmung von Referenz- und Meßsignal. Auch die Kompensation des zwischen Probe und Schwingelektrode auftretenden Kontaktpotentials konnte so unmittelbar beobachtet werden. Die für diesen Zweck an die Probe anzulegende Gleichspannung wurde über eine Potentiometerschaltung einem Spannungskonstanter entnommen und mit einem Digitalvoltmeter (Typ Fenlow 501) angezeigt. Nach Zuschaltung eines vom Lock-In angesteuerten Feedback-Verstärkers konnten die Kontaktpotentialänderungen kontinuierlich verfolgt werden. Der gesamte Meßkreis war sorgfältig abgeschirmt und sternförmig geerdet.

4. Präparation reiner Filme

In den folgenden Abschnitten wird über die verschiedenen experimentellen Vorkehrungen berichtet, die zur Darstellung von Eisenaufdampf-filmen mit sauberen Oberflächen notwendigerweise getroffen werden müssen. Die mit den einzelnen Reinigungsverfahren erzielten Effekte konnten mittels der Auger-Elektronenspektroskopie quantitativ verfolgt werden. Gleichzeitig war es möglich, Art und Herkunft der einzelnen Kontaminanten zu erkennen.

Die Ergebnisse, die an Filmen erzielt wurden, die auf Glasträgern kondensiert worden waren, ließen zudem Rückschlüsse auf die Reinheit von solchen Filmen zu, die unter vergleichbaren Vakuumbedingungen in Glaszellen hergestellt worden waren (10, 11).

4.1. Voruntersuchungen

4.1.1. Qualitative Auger-Analyse

Die Reinheit von Aufdampffilmen ist u.a. auch vom Restgasdruck während des Abdampfvorganges abhängig. Wie Wißmann und Summa (71) zeigten, können stärkere Druckenstiege im Verlauf der Filmherstellung nur durch eine Vorbehandlung der Wendel vermieden werden. Deshalb wurden die hier verwendeten Fe-Bügel aus spektralreinem Draht in einer gesonderten Glasapparatur durch Glühen in H_2 -Atmosphäre ($1,6 \cdot 10^3$ Pa, 1 h) knapp unterhalb der Abdampf-temperatur zusätzlich gereinigt. Der Wasserstoff war über ein beheiztes Pd-Röhrchen in die evakuierte Apparatur ($p \approx 10^{-6}$ Pa) eingeschleust worden. Nach beendeter Reduktion mußte der Wasserstoff wieder abgepumpt, UHV erzeugt und ein Vorfilm von ca. 500 Ohm bei Drucken im 10^{-7} Pa-Bereich abgedampft werden. Die so vorbehandelte Wendel wurde in die Metallapparatur gebracht und durch 2-3 tägliches Glühes im Ultrahochvakuum sorgfältig entgast. Auf diese Weise konnte der Druckenstieg während des Filmabdampfens im Vergleich zu nicht reduzierten Wendeln um den Faktor 10 verringert werden ($p_{\max} \approx 4 \cdot 10^{-7}$ Pa).

In Abb. 12 ist das Auger-Spektrum eines von einer reduzierten Wendel abgedampften, im Verlauf von 35 min bei Raumtemperatur auf einem Glaträger kondensierten Eisenfilms wiedergegeben.

Die Analyse des Spektrums ergibt (s. Tab. 1), daß neben den erwünschten Eisensignalen eine Reihe weiterer Peaks auftritt, die von den Elementen C, O, S, Cl und N stammen.

In Tab. 1 sind für die verschiedenen Elemente die Auger-Übergänge und die dazugehörigen Energien zusammengestellt. Die Zuordnung der Eisen-Peaks wurde den Arbeiten von Coad u. Rivière entnommen (72, 73). Zum Vergleich mit den eigenen Werten sind in der Übersicht zusätzlich auch die experimentell gefundenen Peaklagen nach Palmberg (47) sowie die berechneten Auger-Energien aus der Tabelle von Coghlan und Clausing (45) angegeben. Mit einer kurzen Betrachtung der Tabelle 1 und dem Spektrum soll auf die AE-spektroskopischen Merkmale des Eisens eingegangen werden:

Charakteristisch für die 3d-Metalle ist das vom L_3 -Niveau ausgehende Triplett der Auger-Übergänge $L_3M_{23}M_{23}$, $L_3M_{23}V$ und L_3VV ($V = M_{45}$). Die Intensitäten dieser drei Signale hängen von der Besetzung des 3d-Bands ab (74) und sind im Fall des Eisens ($3d^6$) annähernd gleich groß. Auf der höherenergetischen Seite dieser Peaks sind die entsprechenden L_2MM -Übergänge zu sehen.

Infolge Spin-Austausch-Wechselwirkung zeigen einige Signale Multipllett-Struktur. Dies ist besonders deutlich bei den Übergängen $L_3M_{23}M_{23}$ und $L_3M_1M_1$ zu erkennen, während im Fall des $L_3M_{23}V$ -Peaks lediglich die auf der niederenergetischen Seite auftretende Schulter auf eine Aufspaltung im Endzustand hinweist.

Aufgrund der kurzen Übergangszeiten beim Auger-Prozeß ($\sim 10^{-16}$ s) liegt die Peakbreite von Auger-Signalen in der Größenordnung 10 eV. Die beiden, vom Fe- $L_3M_1M_1$ - und O-KL $_{23}L_{23}$ -Übergang herrührenden Signale können daher wegen ihrer kleinen Energiedifferenz von 2 eV nicht aufgelöst werden.

Nicht angegeben sind im Spektrum (Abb. 12) die niederenergetischen Valenzbandübergänge M_1VV und $M_{23}VV$ des Eisens (vgl. Abb. 21), die

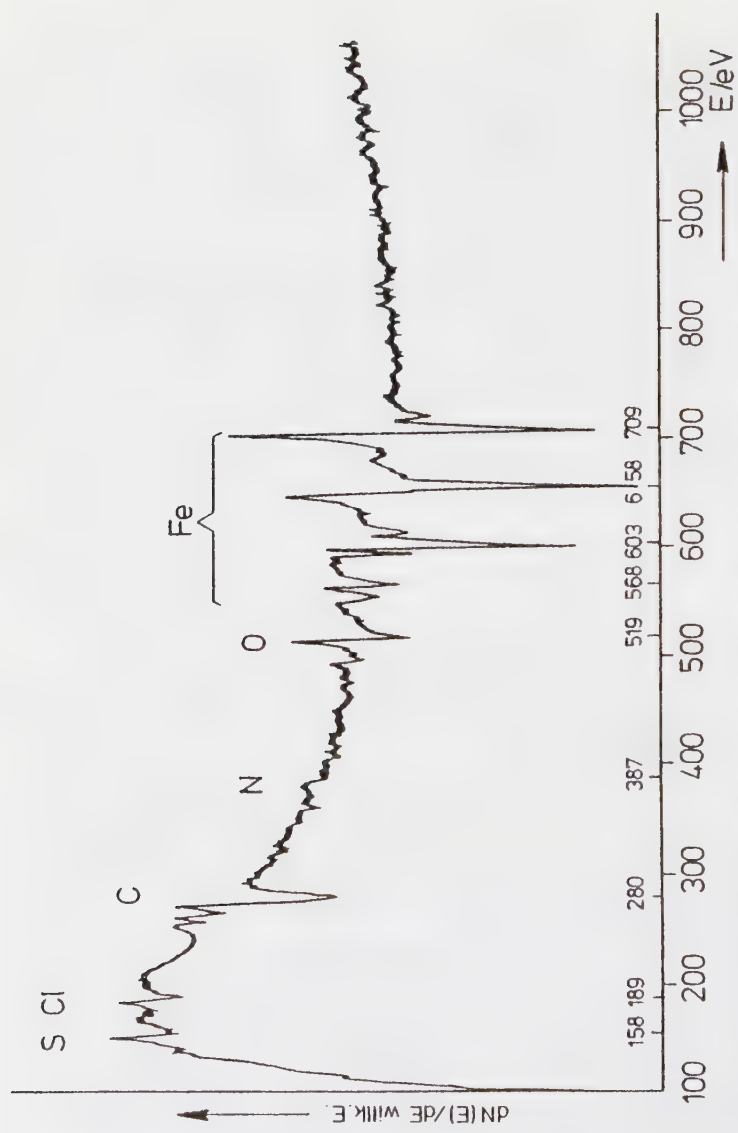


Abb. 12: Auger-Spektrum eines Eisenaufdampffilms (Kondensationstemperatur 295 K)
(Elektronenkanone: 2 kV, 200 μ A, Aufn.-Zeit: 300 s, Paß-Energie 100 eV, Mod. Ampl.: 0,5 V)

infolge der geringen Austrittstiefe der Augerelektronen besonders oberflächenempfindlich sind. Für die quantitative Auger-Analyse wurde jedoch das $\text{Fe-L}_{23}\text{M}_{23}\text{V}$ -Signal herangezogen, wie es im Abschnitt 4.2. noch begründet werden wird.

Element	Auger-Übergang	E/eV	diese Arbeit (exp.)	Literatur: (47) (exp.)	(71, 72) (exp.)	(45) (bar.)
S	$L_{23}M_{23}M_{23}$	158	152	-	149	
Cl	$L_{23}M_{23}M_{23}$	189	181	-	181	
C	$KL_{23}L_{23}$	280	272	-	268	
N	$KL_{23}L_{23}$	387	381	-	383	
O	$KL_{23}L_{23}$	519	510	-	516	
Fe	$M_{23}VV$	(53)	47	46	47	
	M_1VV	(93)	86	82	86	
	$L_3M_1M_1$	-	-	513	514	
	$L_3M_1M_{23}$	{558} {568}	{550} {562}	{546} {559}	554 {567}	
	$L_3M_{23}M_{23}$	{597} {603}	{591} {598}	{586} {594}	- 594	
	L_3M_1V $L_2M_{23}M_{23}$	}} 616	610	606	608	
	$L_3M_{23}V$					
	$L_2M_{23}V$	658	651	647	648	
	L_3VV	668	-	-	661	
	L_3VV	709	703	700	701	
	L_2VV	723	716	712	714	

(Tab. 1: Erläuterung s. nächste Seite)

Tab. 1: Auger-Übergänge u. -Energien verschiedener Elemente

(): Werte wurden Abb. 22 entnommen

{ }: Peak-Aufspaltung infolge Spin-Austausch-Wechselwirkung

}}: nicht aufgelöst

[]: entspricht nach Rechnung dem $L_{2M_1M_{23}}$ -Übergang

Der Tab. 1 ist ferner zu entnehmen, daß die eigenen Energiewerte im Vergleich zu Palmberg im Mittel um 7 eV zu hoch liegen. Ähnlich große Energiedifferenzen treten auch in XP-Spektren auf. Als Ursache für diese Verschiebungen könnte eine elektrostatische Aufladung der Probe während des Spektroskopierens vermutet werden. Da aber an Metallträgern der gleiche Effekt auftrat, sind die Verschiebungen wahrscheinlich durch die Registrier-Elektronik bedingt. Auf eine Eichung des Spektrometers z.B. gegen das Au-4 f 7/2-Röntgensignal wurde jedoch verzichtet, da die Linearität der Energieskala nicht beeinträchtigt war, und die Aufnahme von Auger-Spektren lediglich zu analytischen Zwecken erfolgte.

4.1.2. Qualitative Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Mit XPS stand eine weitere Meßmethode zur Identifizierung der chemischen Zusammensetzung einer Probe zur Verfügung. Abb. 13 zeigt das XP-Spektrum eines Fe-Aufdampffilms. Die den Peaks zuzuordnenden Röntgenniveaus sind in dem Spektrum angegeben. Neben den scharfen Röntgensignalen des Eisens taucht auch das charakteristische Fe- L_{3-} Triplet auf, das aus dem Auger-Spektrum Abb. 12 bereits bekannt ist. Die Linienbreite dieser Auger-Peaks ist erheblich größer als die der Röntgenpeaks. Die Tatsache, daß die Röntgenstrahlung ebenfalls Auger-Elektronen freisetzt, wird in der röntgeninduzierten Auger-Elektronenspektroskopie (XAES) verwertet. Der besondere Vorteil dieser Methode ist, daß die zu untersuchende Oberfläche nicht dem zerstörerischen Einfluß eines Elektronenstrahls ausgesetzt werden muß. Eine vergleichende Betrachtung der drei Spektroskopiearten XPS, XAES und AES im Hinblick auf Peakintensitäten ist bei Barrie und Brundle (94) zu finden.

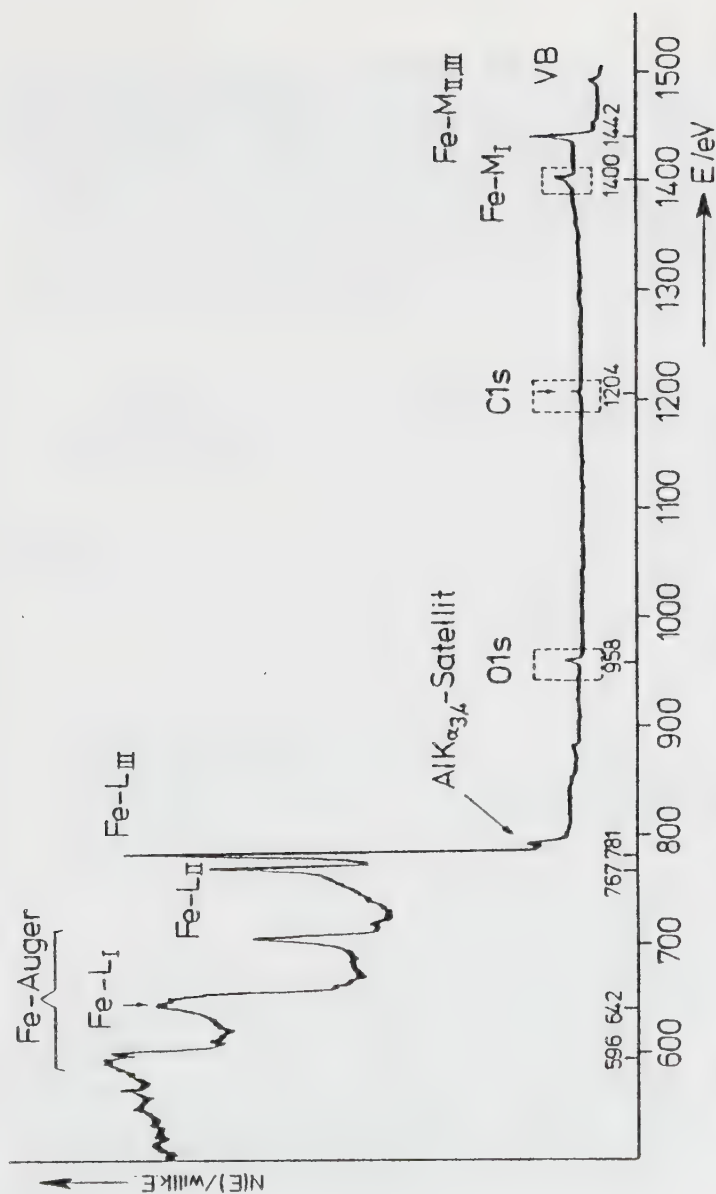


Abb. 13: Röntgenphotoelektronenspektrum eines Fe-Aufdampffilms (AlK_α: 20mA, 15kV, Paßenergie: 100eV, Schlitzbreite: 2 mm, Aufn.-Zeit: 300s)

Zur Aufnahme der C_{1s} - und O_{1s} -Signale muß die Empfindlichkeit des Spektrometers um den Faktor 30 erhöht werden. Bei gleicher Spektrenaufnahmezeit – das bedeutet, bei einer ebenfalls gleichen Zeitkonstante der Registrierelektronik – erhielte man ein stark verrauschtes Spektrum. Zur Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses wurden diese Signale daher über den Mittelwert-Rechner aufgenommen (8 Durchläufe). Die hierbei durchfahrenen Energiebereiche für den O_{1s} -, C_{1s} - und $Fe-M_{23}$ -Peak sind in Abb. 13 eingezeichnet, die entsprechenden Spektren in Abschnitt 5. 2.2., Abb. 31 u. 32 zu finden.

Während die bei Adsorption auftretende chemische Verschiebung der Substrat-Signale bei einer Größenordnung $< 0,5$ eV liegt (95), ist die Energielage der Adsorbatniveaus stark vom Bindungszustand des betreffenden Elementes abhängig. Es treten einige eV große Änderungen auf (s. 5. 2.2., Abb. 29 und 30).

Für die quantitative Analyse mittels XPS (s. 4.3.) wird von konstanten, also vom Bindungszustand unbeeinflussten Ionisierungsquerschnitten für die Elemente ausgegangen.

4.1.3. UV-Photoelektronenspektroskopie

Nach den in Abschnitt 2.1.1. gemachten Ausführungen bezüglich der Oberflächenempfindlichkeit wäre von allen zur Verfügung stehenden Spektroskopiearten besonders UPS (He II) zur Charakterisierung des Reinheitsgrades einer Oberfläche geeignet. Zusätzlich sind durch die Benutzung der niederenergetischen Primärestrahlung ($h\nu = 40,8$ eV) keine Veränderungen an der Probe zu befürchten.

Von dem Eisenfilm, dessen Auger-Spektrum bereits Abb. 12 zeigte, wurde deshalb ein UP-Spektrum aufgezeichnet (Abb. 14). Neben dem sich über einen etwa 5 eV breiten Bereich erstreckenden d-Band des Eisens ist eine weitere ca. 4 eV breite Bande zu sehen, deren Maximum bei 5,6 eV Bindungsenergie (bezogen auf E_F) liegt. Da in Abschnitt 5. UP-Spektren noch näher erläutert werden, sei an dieser Stelle nur vermerkt, daß diese Bande hauptsächlich durch Sauerstoff verursacht

wird. Die übrigen, auf der Probe ebenfalls vorhandenen- und im Auger-Spektrum identifizierten - Substanzen können mit UPS nebeneinander nur schlecht nachgewiesen werden. Die Ursache hierfür liegt vor allem in der Überlagerung der Resonanzen monoatomarer Atteilchen (z.B. H, O, N) und den teilweise niedrigen Ionisierungsquerschnitten, wie z.B. für Schwefel im Fall von He II-Strahlung (96).

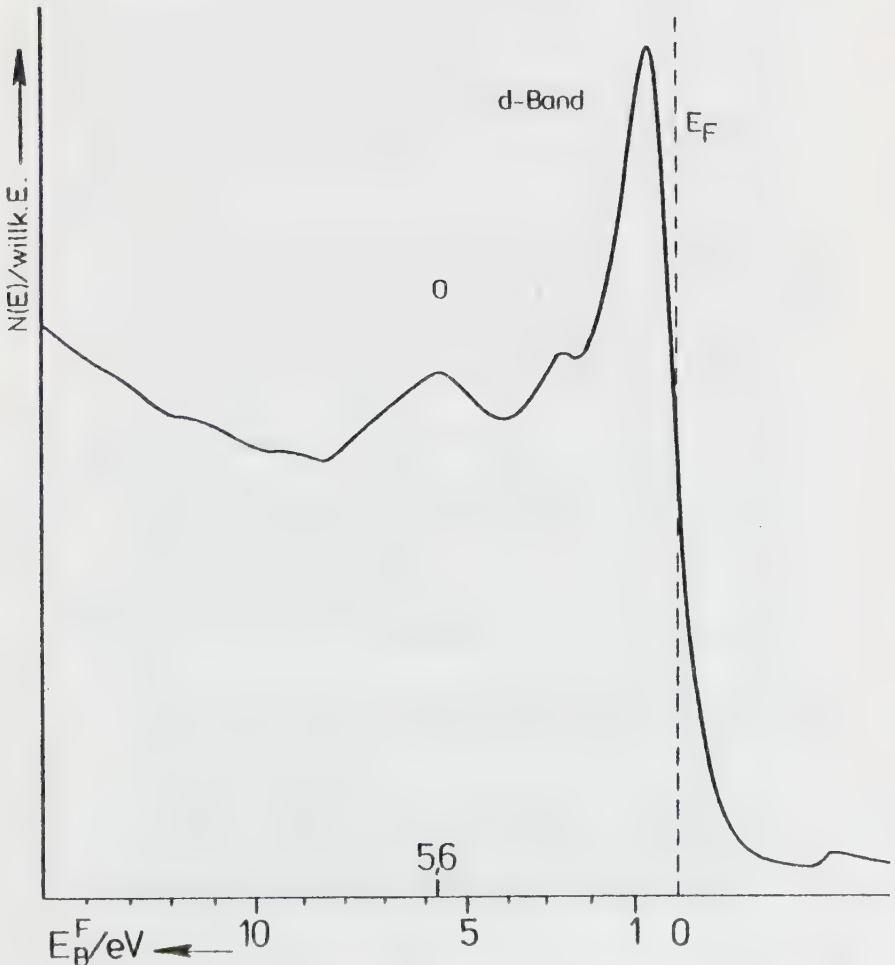


Abb. 14: UV-Photoelektronenspektrum zu Aufdampffilm Abb. 12:
(He II: 40.8 eV, Paß-Energie: 10 eV, Schlitzbreite: 2 mm)

4.2. Quantitative Auger-Analyse

Neben der Identifizierung der Verunreinigungen ist vor allem die Quantifizierung von Interesse, insbesondere im Hinblick auf die Beurteilung der mit verschiedenen Präparationstechniken erzielten Reinigungseffekte.

Die quantitative Bestimmung der Kontaminanten kann prinzipiell über die Intensität der gemessenen Auger-Ströme (I_x) erfolgen, da diese proportional den Elementkonzentrationen N_x sind (75). Die Bestimmungsgenauigkeit ist allerdings schlechter als 100 %, wenn zur Auswertung der Spektren absolute Signalintensitäten herangezogen werden. Das liegt daran, daß eine Reihe zusätzlicher Parameter (s. 4.2.1.), die teilweise nur abgeschätzt werden können, in die Größe der Auger-Ströme eingeht.

Beim Übergang zu relativen Intensitäten, d.h. bei Normierung auf ein Substratsignal, entfallen durch die Verhältnissbildung einige Parameter, so daß man Fehlerquoten kleiner als 100 % erhält (76). In Abschnitt 4.2.2. wird das in Abb. 12 gezeigte Spektrum nach diesem Verfahren ausgewertet.

Die Angaben für die Elementkonzentrationen sind mit dem niedrigsten Fehler behaftet (< 50 %), wenn die Auger-Signale gegen eine zweite Meßmethode geeicht werden. Das Eichverfahren wird in Abschnitt 4.2.3. beschrieben, und die ermittelten Konzentrationswerte mit den in Abschn. 4.2.2 gefundenen verglichen (s. Tab. 3).

4.2.1. Absolute Auger-Signalintensitäten

Nach Chang (50) ist die Intensität I_x von Auger Signalen durch die folgenden Parameter gegeben:

$$I_x = f(N_x, \rho, A, I_p(E, z), B, l, \sigma_x, \psi_{(XYZ)}, R, T)$$

Die Verfahren zur Abschätzung oder Berechnung der einzelnen

Größen brauchen, mit Ausnahme des Ionisierungsquerschnittes σ'_x und des Austrittsvolumens (s. 4.2.2.), nicht näher erläutert zu werden, da dies in der bereits zitierten Literatur oder auch an anderer Stelle (77) ausführlich erfolgt. In der folgenden Aufzählung sollen die angegebenen Größen nur benannt werden, und es soll auf ihre gegenseitige Abhängigkeit hingewiesen werden. Diese Betrachtungen sind Voraussetzung zur Fehlerabschätzung bei der Spektrenauswertung über relative Intensitäten. Im einzelnen bedeuten:

N_x : Konzentration des Elementes x (Teilchenzahl/cm²)

ρ : Atomdichte aller vorhandenen Elemente in der Probe (Teilchenzahl/cm³)

A: bestrahlte Fläche der Probe

$I_p(E, z)$: Intensität des einfallenden Elektronenstrahls der Energie E am Ort der Ionisation in der Tiefe z des Substrates.

$I_p(E, z)$ ist abhängig vom Einfallswinkel der Primärstrahlung und nicht identisch mit den gewählten Emissionsdaten der Elektronenkanone, zumal noch zusätzliche Ionisation durch inelastisch gestreute Elektronen berücksichtigt werden muß (Rückstreufaktor B).

B: Der Rückstreufaktor ist substrat-, winkel- und energieabhängig

l: Die Austrittstiefe ist durch die mittlere freie Weglänge λ der Auger-Elektronen im Substrat gegeben. Zur Abschätzung des bei einer Messung erfaßten Volumens wird von einer mittleren Austrittstiefe $l \approx \lambda$ ausgegangen.

σ'_x : Ionisierungsquerschnitt für die Erstionisation in der innersten Schale. σ'_x hängt von der Ionisierungsenergie E_i des betreffenden Niveaus (i) und der eingestrahlten Primärenergie ab. Für die Berechnung von σ'_x gibt es verschiedene, empirische Formeln (78). Durch die innerhalb einer Unterschale ablaufenden Coster-Krönig-übergänge (79) kommt es zu Abweichungen zwischen berechneten und experimentell bestimmten Werten für die Ionisierungsquerschnitte. Der Rückstreufaktor B bewirkt eine zusätzliche Erhöhung der Ionisierungswahrscheinlichkeit.

$\gamma_{(XYZ)}$: Wahrscheinlichkeit für den Ablauf eines Auger-Prozesses XYZ in Konkurrenz zur Röntgenfluoreszenz.

R: Oberflächenrauigkeit. Wie P.H. Holloway zeigte (80), ändern sich die Auger-Ströme (Größenordnung 10 - 40 %) sowohl mit dem Einfallswinkel als auch dem Emissionswinkel bei Messungen an rauen Oberflächen. Hingegen kann die über elastische Stöße mit Substratatomen erklärbare Anisotropie in der Emission von Auger-Elektronen (81) im Fall polykristalliner Proben vernachlässigt werden.

T: Diese Größe beinhaltet die spektrometerspezifischen Faktoren wie Transmission und Akzeptorwinkel des Analysators oder den Verstärkungsfaktor des Sekundärelektronenvervielfachers. Für das in der vorliegenden Arbeit benutzte Spektrometer muß die Abhängigkeit der Transmission von der kinetischen Energie der Auger-Elektronen berücksichtigt werden: $T \sim (E_{kin})^{-1}$

4.2.2. Relative Auger-Signalintensitäten

Wie in den beiden vorherigen Abschnitten erläutert wurde, ist die Berechnung von Elementkonzentrationen aus absoluten Signalintensitäten mit einem erheblichen Fehler (> 100 %) behaftet. Bei der Ermittlung über relative Intensitäten hingegen, d.h. bei Normierung auf einen Substrat-Peak, entfallen einige der genannten, schwer bestimmbar Parameter.

In der vorliegenden Arbeit werden deshalb sämtliche zu betrachtenden Auger-Signale auf den Fe- $L_{3M_{23}}$ V-Übergang bezogen. Dieser Übergang wurde aus zweierlei Gründen als Standard gewählt:

- Aus Messungen von Kanajl et al. (82) ist die Austrittstiefe der Fe- $L_{3M_{23}}$ V-Elektronen bekannt ($l = 1,05 \text{ nm} \pm 20 \%$)
- Aufgrund der relativ großen Austrittstiefe für dieses Signal dürfte eine Abschwächung der Intensität durch Adsorbat-Moleküle vernachlässigbar sein. Demnach kann auch bei unterschiedlich großen Belegungen der Oberfläche nicht nur von einer

konstanten Austrittswahrscheinlichkeit für Adsorbat- sondern auch für Substratalektronen ausgegangen werden.

Zur Berechnung der Elementkonzentrationen N_x über relative Auger-Signalintensitäten geht man von der folgenden Formel aus (83):

$$(I) \quad \frac{I_x}{I_{Fe}} = \frac{\tilde{G}_x \cdot N_x}{\tilde{G}_{Fe} \cdot N_{Fe}^{vol} \cdot l} \cdot \frac{K}{K'} \approx \frac{\tilde{G}_x \cdot N_x}{\tilde{G}_{Fe} \cdot N_{Fe}} \cdot \frac{\epsilon_{kin}^{Fe}}{\epsilon_{kin}^x}$$

Hierbei bedeuten: N_{Fe}^{vol} : Zahl der Eisen Atome pro Volumeneinheit (Fe-Atome/cm³)

K und K' : In diesen beiden Größen werden sämtliche, durch die Meßanordnung vorgegebenen Parameter, die im vorigen Abschnitt beschrieben wurden, zusammengefaßt, und deren Verhältnis - nach Abspaltung des $1/\epsilon_{kin}$ -Terms für die Transmission - zu Eins angenommen.

Zu berechnen sind daher lediglich die beiden Ionisierungsquerschnitte und die Zahl der emittierenden Fe-Atome $N_{Fe} = N_{Fe}^{vol} \cdot l$. Aus dem Wert für die Dichte von kompaktem Eisen ($\rho = 7,86 \text{ g/cm}^3$) und $l = 1,05 \text{ nm}$ ergibt sich: $N_{Fe} = 8,9 \cdot 10^{15} \text{ Fe-Atome/cm}^2$.

Die Ionisierungsquerschnitte wurden nach der empirischen Formel von Drawin (84) berechnet:

$$(II) \quad \tilde{G}_{x,i} = 2,66 \cdot \{x,i\} \cdot a_0^2 \cdot (E^H/\epsilon_{x,i})^2 \cdot f_1 \cdot [(U-1)/U^2] \cdot \ln(1,25 \cdot f_2 \cdot U)$$

mit:

$\tilde{G}_{x,i}$: Ionisierungsquerschnitt des i-ten Niveaus des Elementes x

$\{x,i\}$: Zahl der Elektronen im ionisierten Niveau i

a_0 : Bohrscher Radius

E^H : Ionisierungsenergie des H-Atoms

$\epsilon_{x,i}$: Ionisierungsenergie des i-ten Niveaus des Elementes x

$U = E_{prim}/\epsilon_{x,i}$, wobei E_{prim} die eingestrahelte Energie bedeutet

f_1, f_2 : Anpassungsparameter (Für die Rechnung wurde $f_1 = f_2 = 1$ eingesetzt)

Die so berechneten σ -Werte beziehen sich aber nur auf die Erstionisation in einer Schale. Zur Berücksichtigung von Coster-Krönig-Übergängen (ab L-Schale möglich) und der Übergangswahrscheinlichkeiten für die verschiedenen Auger-Übergänge, die vom gleichen Grundniveau ausgehen, wurde der Ionierungsquerschnitt σ_{Fe} für den $L_3M_{23}V$ -Übergang in der folgenden Weise bestimmt:

$$(III) \quad \sigma_{Fe} = (\sigma_{L_1} + \sigma_{L_2} + \sigma_{L_3}) \cdot Y_{L_3M_{23}V} / \sum Y_{uvw}$$

wobei $Y_{L_3M_{23}V}$: Signal-Amplitude des Fe- $L_3M_{23}V$ -Überganges ($E_{kin} = 651$ eV) und

$\sum Y_{uvw}$: Summe über die Signal-Amplituden aller Fe- $L_uM_vM_w$ -Übergänge ($u = 1, 2, 3$ und $v, w = 1, 2, 3, 4, 5$, wobei $v \leq w$), wie sie dem Spektrum entnommen werden können.

Im Gegensatz zu den Verhältnissen beim Eisen ist eine Korrektur der σ -Werte von Schwefel und Chlor nicht notwendig, da sich bei einer Berücksichtigung von Coster-Krönig-Übergängen in diesen beiden Fällen die Ionisierungsquerschnitte nur geringfügig ändern (79).

In Tabelle 2 sind die berechneten σ -Werte der einzelnen Elemente für die jeweiligen Auger-Übergänge zusammengestellt. Ein Vergleich mit Literaturdaten (z.B. 83) zeigt gute Übereinstimmung.

Element	Auger-Übergang	Auger-Energie/eV	$\sigma_x(2000) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$
C	$KL_{23}L_{23}$	272	2,84
N	$KL_{23}L_{23}$	381	1,59
O	$KL_{23}L_{23}$	516	0,92
S	$L_3M_{23}M_{23}$	152	13,18
Cl	$L_3M_{23}M_{23}$	181	9,82
Fe	$L_3M_{23}V$	610	0,55

Tab. 2: Berechnete Ionisierungsquerschnitte für $E_p = 2000$ eV

Als Maß für das Verhältnis I_x/I_{Fe} der Auger-Ströme wurde das Verhältnis Y_x/Y_{Fe} der Peak-Amplituden herangezogen. Ansich sollte die Bestimmung von Intensitäten über die Peakflächen durchgeführt werden (85), da etliche Auger-Signale Multipllettstruktur aufweisen und unterschiedliche Signalprofile zusätzlich die Messung verfälschen. Dennoch wird i.a. bei Adsorptionssystemen ein linearer Zusammenhang zwischen Signalamplitude und der Konzentration des betreffenden Elementes auf der Probe für Bedeckungen bis zu einer Monoschicht gefunden (z.B. 86).

Für die Bestimmung der σ -Werte hingegen, insbesondere für σ'_{Fe} , ist der gemachte Fehler sicherlich nicht zu vernachlässigen. Das folgende Beispiel soll diesen Sachverhalt verdeutlichen:

Für das Verhältnis der Ionisierungsquerschnitte (IQ) von C und O liefert die Rechnung nach Grant et al. (87) $\sigma_C/\sigma_O = 2,9$, in guter Übereinstimmung mit dem Wert von 3,09, der sich aus den Daten der Tab. 2 ergibt. Bei einer Analyse über die Amplituden fanden die gleichen Autoren für das IQ-Verhältnis $\sigma_C/\sigma_O = 1,4$ und nach zusätzlicher Berücksichtigung der Satellitenpeaks: $\sigma_C/\sigma_O = 1,9$, während die Auswertung über Peakflächen den Wert 3,14 ergab.

In die Fehlerabschätzung bezüglich der Ermittlung der Konzentrationen oder Belagung N_x müssen ferner auch diejenigen Fehler eingehen, die durch die Unzulänglichkeiten des Modells, das der Formel (I) zugrunde liegt, bedingt sind. Das Modell beinhaltet die folgenden Annahmen:

- a) Die Kontaminanten sitzen nur auf der Oberfläche des Substrats.
- b) Bis zu einer Tiefe l werden alle Substratelektronen mit derselben Wahrscheinlichkeit, d.h. mit konstanter Dämpfung aus der Probe emittiert. Aus Tiefen $z > l$ erfolgt keine Emission.
- c) Die Eindringtiefe des Elektronenstrahls ist größer als die Austrittstiefe l der Auger-Elektronen.
- d) Die Auger-Emission verläuft isotrop.

Während die unter c) und d) genannten Voraussetzungen zutreffend sein dürften, haben die unter Punkt a) und b) aufgeführten Annah-

man nur begrenzte Gültigkeit. So zeigte z.B. S. Hofmann (48), daß bei Proben mit unterschiedlichen Konzentrationsprofilen für die Elemente dennoch gleiche Auger-Stromverhältnisse erhalten werden können, daß also, falls a) nicht erfüllt ist, zu große Belegungswerte für die Oberfläche berechnet werden. Auch die mit den in Punkt b) genannten Annahmen ermittelte Zahl N_{Fe} aller emittierenden Fe-Atome ist mit einem Fehler behaftet, da tatsächlich die Austrittswahrscheinlichkeit für Substratelektronen von der Austrittstiefe z abhängt (exponentielle Dämpfung), wobei Emission auch aus Tiefen $z > 1$ stattfindet.

Bedingt durch die Unsicherheiten in den θ -Werten, sowie durch die Unzulänglichkeiten der Annahmen bezüglich des emittierenden Volumens und der Elementverteilung, liegt daher der Fehler für die Konzentrationsangaben bei 100 %.

Gemäß der oben dargestellten Überlegungen wurde das Spektrum Abb. 12 ausgewertet und die Konzentrationen N_x der Verunreinigungen nach Formel (I) berechnet.

Zu den Bedeckungsgraden θ_x kommt man, indem N_x auf die Zahl der in der Monoschicht sitzenden Eisenatome (N_{Fe}^{mono}) normiert wird:

$$(IV) \quad \theta_x = N_x / N_{Fe}^{mono}$$

Für N_{Fe}^{mono} wurde in die Rechnung der Wert: $N_{Fe}^{mono} = 1,15 \cdot 10^{15}$ Fe-Atome/cm² eingesetzt. Dieser Wert wurde durch Mittelwertbildung aus den Packungsdichten (Fe-Atome/cm²) erhalten, die für die drei niedrigst indizierten Flächen {100, 110, 111} des raumzentrierten Gitters von α -Eisen ermittelt worden waren.

Ein Vergleich mit den Messungen von Heinrich (11) bekräftigt den angegebenen Wert für N_{Fe}^{mono} :

Bei Adsorptionsuntersuchungen an Eisenaufdampffilmen hatte Heinrich für eine Monoschicht an Kohlenmonoxid eine Belegung von ca. $2 \cdot 10^{15}$ CO-Molekeln pro cm² geometrischer Oberfläche gefunden.

(vgl. Abb. 15, Meßkurve für 77 K). Unter der Annahme, daß bei monomolekularer Belegung an jedem Fe-Atom eine CO-Molekel sitzt, ergibt sich mit $N_{\text{Fe}}^{\text{mono}} = 1,15 \cdot 10^{15}$ Fe-Atome/cm² ein Rauigkeitsfaktor $R = 1,7$. Dieser Wert liegt in der Größenordnung von den Rauigkeitsfaktoren, die aus BET-Messungen auch für andere, unter ähnlichen Bedingungen hergestellte Aufdampffilme ermittelt wurden (88).

Die Auswertungsergebnisse für Spektrum Abb. 12 sind in der nachstehenden Tabelle 3 zusammengefaßt:

In der ersten Zeile der Tabelle sind die relativen Signal-Intensitäten angegeben, wie sie aus Abb. 12 bei Normierung auf den Fe-L₃M₂₃V-Peak erhalten werden. Zeile 2 enthält die nach dem oben erläuterten Verfahren unter Verwendung der Ionisierungsquerschnitte aus Tab. 2 berechneten Bedeckungsgrade θ_x . Die Bedeutung des zweiten, in Klammern gesetzten θ_o -Wertes wird in Abschnitt 4.2.3. aufgezeigt.

Element	Cl	S	N	C	O
Ampl.-Verh. $\gamma_x/\gamma_{\text{Fe}}$	0,18	0,20	0,064	0,45	0,33
θ_x nach eig. Berechnung	0,03	0,01	0,10	0,28	1,20 (0,33)
θ_x nach ($\gamma_x/\gamma_{\text{Fe}}$) _{mono} aus Literatur- Werten	-	0,01	0,04	0,42	0,33
θ_x nach Eichung	-	-	-	0,50	0,58

Tabelle 3: Bedeckungsgrade θ_x für Film Abb. 12

Die Kontrolle der unter Verwendung von Formel (I) berechneten Θ_x -Werte geschah auf zweierlei Weise:
Zunächst wurden aus Literaturspektren (89-91), die bei bekannter Oberflächenbelegung an Einkristallen ($R \approx 1$) aufgenommen waren, die Amplitudenverhältnisse Y_x/Y_{Fe} graphisch entnommen und unter Berücksichtigung der teilweise unterschiedlichen Primärenergien oder Analysatortransmissionen auf die Amplitudenverhältnisse $(Y_x/Y_{Fe})_{mono}$ bei monomolekularer Belegung umgerechnet. Aus der Beziehung

$$(V) \quad \Theta_x = (Y_x/Y_{Fe})_{Abb. 12} / (Y_x/Y_{Fe})_{mono}$$

wurden die Θ_x -Werte, wie sie in der dritten Zeile von Tab. 3 angegeben sind, ermittelt. Innerhalb des abgeschätzten Fehlers findet man für Schwefel, Stickstoff und Kohlenstoff übereinstimmende Θ_x -Werte, während bei Sauerstoff eine größere Abweichung zu verzeichnen ist.

Aus diesem Grund wurde eine Eichmessung für Sauerstoff und Kohlenstoff durchgeführt und die Θ_x -Werte erneut bestimmt (vgl. Zeile 4, Tab. 3). Im folgenden Abschnitt soll das Eichverfahren näher beschrieben werden.

4.2.3. Eichung der Auger-Signalintensitäten gegen die Änderung $\Delta\beta$ der Austrittsarbeit

Für die Eichung von Auger-Signalen bietet sich im Fall von Einkristallproben als Vergleichsmethode besonders die Beugung langwelliger Elektronen (Low Energy Electron Diffraction, LEED) an. Mit dieser Methode erhält man unmittelbar Oberflächenkonzentrationen, sofern das Adsorbat eine regelmäßige Überstruktur auf dem gesamten Substrat einnimmt.

Die Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit wurden jedoch an polykristallinen Proben durchgeführt und zudem stand kein LEED-System zur Verfügung. Die Eichung der Auger-Signale konnte jedoch

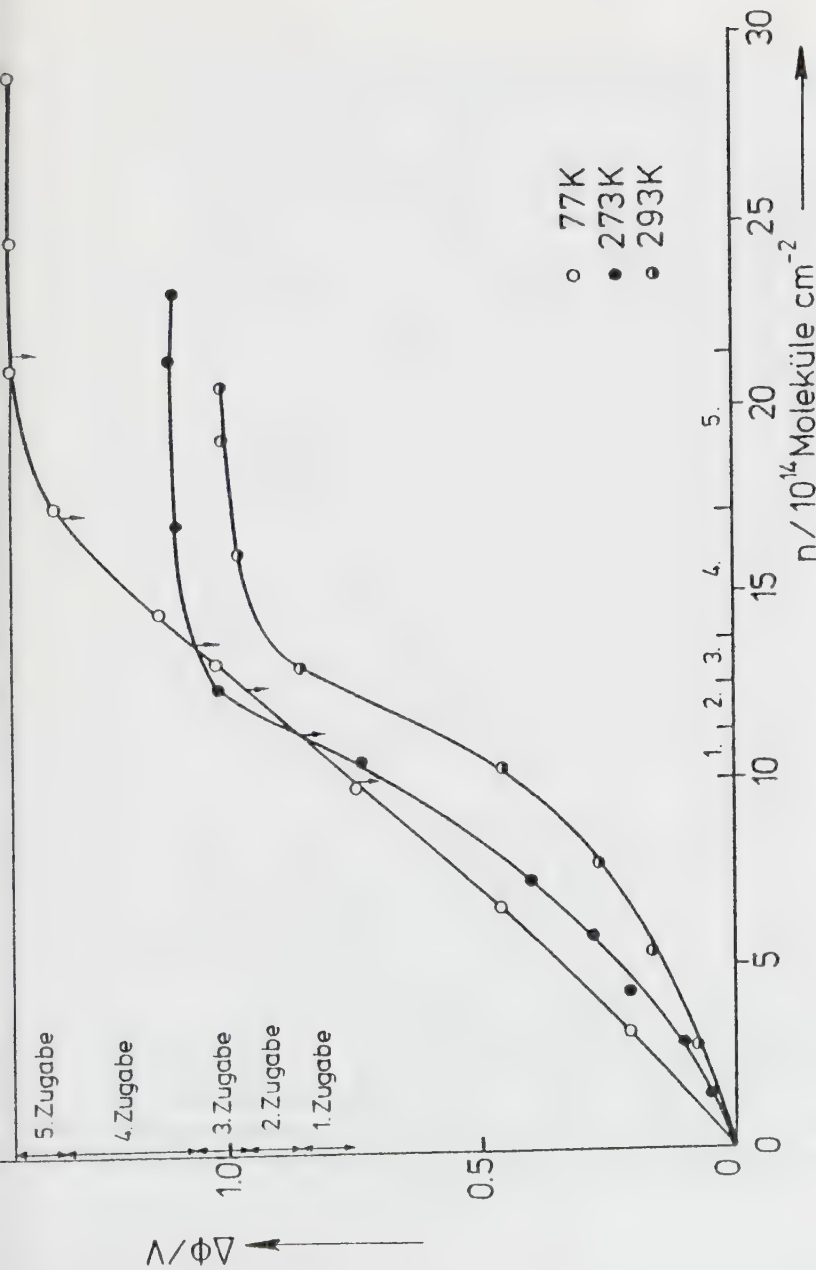


Abb. 15: Änderung des Austrittspotentials mit der CO-Belegung (11)

Über die Messung der Austrittsarbeit erfolgen, wofür auf die von Heinrich (11) ermittelte Abhängigkeit der β -Änderung von der CO-Belegung zurückgegriffen werden konnte. In Abb. 15 ist dieser Zusammenhang dargestellt, wie er bei drei verschiedenen Meßtemperaturen ermittelt wurde. Während bei 77 K ein linearer Zusammenhang zwischen $\Delta\beta$ und der Belegung bis zu ca. $15 \cdot 10^{14}$ CO-Moleküle/cm² gefunden wird, treten in den beiden Kurven für 273 K und 293 K deutliche Abweichungen von der Linearität auf, deren Ursache in Abschnitt 5. diskutiert werden wird. Die eigene Eichmessung erfolgte deshalb bei 77 K Meßtemperatur.

Zur Eichmessung wurde auf einen durch Argon-Ionenbeschuß gereinigten V2A-Träger ein Eisenfilm bei 77 K kondensiert. Dieser Träger wurde anstelle eines Glasträgers verwendet, um eine eventuelle Störung der Schwingkondensatormessung durch elektrostatische Aufladung der Probe zu vermeiden (s. 3.2.2.).

Bei der schrittweisen Adsorption von CO wurde jeweils die β -Änderung mit einem Schreiber aufgezeichnet und anschließend ein Auger-Spektrum der teilbelegten Probe aufgenommen. Die Korrelation zwischen $\Delta\beta$ und der Zunahme ΔN_{ads} an adsorbierten Teilchen ist für die einzelnen Gaszugaben der Abb. 15 zu entnehmen. Hierbei wurde berücksichtigt, daß mit der 5. Gaszugabe $\Delta\beta$ in die Sättigung übergang.

In Abb. 16 sind die gemessenen Signalamplitudenverhältnisse Y_x/Y_{Fe} ($x = \text{C}, \text{O}$) in Abhängigkeit von der adsorbierten CO-Menge wiedergegeben. Der lineare Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen ist deutlich zu erkennen. Die Abweichungen bei niedrigen Belegungen sind durch Fehler, die bei der graphischen Auswertung von Auger-Spektren im Falle kleiner Signale gemacht werden, bedingt. Die Interpretation der Abb. 16 ermöglicht zwei grundsätzliche Feststellungen:

- a) Aus den Geradensteigungen wird unmittelbar das in 4.2.2. nur rechnerisch ermittelte Verhältnis der Produkte aus Ionisationsquerschnitt und Analysatortransmission erhalten;

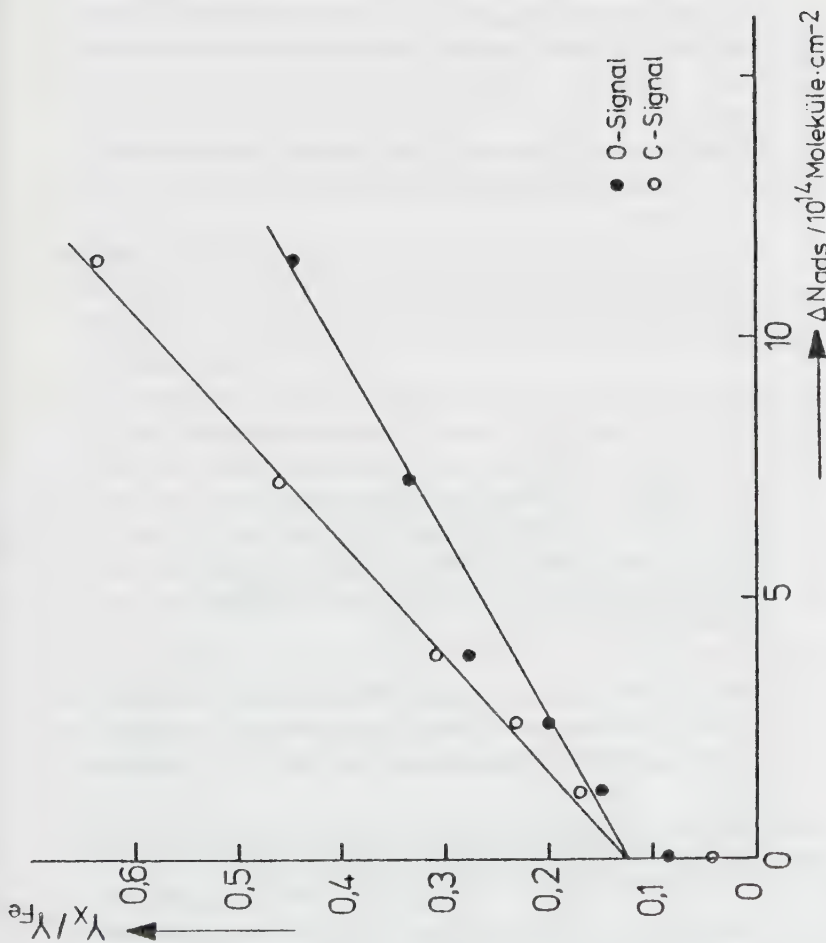


Abb. 16: Eichmessung AE-Intensitäten in Abhängigkeit von den CO-Zugaben

$$\frac{d(Y_x/Y_{Fe})}{d(\Delta N_{ads})} = \frac{\theta_x}{\theta_{Fe} \cdot N_{Fe}} \cdot \frac{E_{kin}^{Fe}}{E_{kin}^x}$$

Hieraus können die Amplitudenverhältnisse $(Y_x/Y_{Fe})_{mono}$ für eine Monoschicht ($\Delta N_{ads} = 20 \cdot 10^{14}$ Teilchen/cm²) an Adsorbat ermittelt werden, und nach der Beziehung (V) in Abschnitt 4.2.2. für den Eisenfilm aus Abb. 12 die θ_x -Werte erneut bestimmt werden.

b) Der für die Eichung verwendete Film war bereits zu Beginn der Messung teilbelegt, wie dies die zwei folgenden Tatsachen anzeigen:

So ist zunächst zu vermerken, daß entsprechend einer θ -Änderung $\Delta\theta = 0,65$ V nur $11,5 \cdot 10^{14}$ CO-Teilchen/cm² geometr. Oberfläche adsorbiert wurden, anstelle einer nach Abb. 15 zu erwartenden Maximalbelegung von $20 \cdot 10^{14}$ CO-Molekeln/cm² ($\Delta\theta = 1,4$ V).

Die Vorbelegung des Films mit Kohlenstoff und Sauerstoff ist auch in dem Auger-Spektrum des frisch aufgedampften Films zu erkennen (vgl. die beiden ersten Meßpunkte in Abb. 16).

Jedoch ist die festgestellte Vorbelegung ohne Bedeutung für das, mit der Eichung eigentlich gesuchte, Amplitudenverhältnis $(Y_x/Y_{Fe})_{mono}$. Gemäß den Ausführungen in Punkt a) wird nämlich $(Y_x/Y_{Fe})_{mono}$ aus den Geradensteigungen erhalten, die aber unabhängig von der gewählten Belegungs skala ΔN_{ads} sind.

Im folgenden werden die θ_x -Werte für den Aufdampffilm Abb. 12 nach der weiter oben angegebenen Weise bestimmt und mit den rein rechnerisch ermittelten Belegungswerten (s. Tab. 3. 2. Zeile) verglichen:

Aus den Geradensteigungen der Abb. 16 erhält man für monomolekulare Belegung die Amplitudenverhältnisse:

$$(Y_c/Y_{Fe})_{mono} = 0,91 \quad \text{und} \quad (Y_o/Y_{Fe})_{mono} = 0,57$$

Aus diesen beiden Werten und den in Tab. 3, Zeile 1 angegebenen O- und C-Amplituden erhält man für den Film Abb. 12 die Bedeckungsgrade $\theta_c = 0,50$ und $\theta_o = 0,58$, die in der 4. Zeile der Tab. 3 eingetragen sind.

Der Vergleich mit den durch Rechnung gefundenen θ_x -Werten (Zeile 2, Tab. 3) erbringt für Kohlenstoff eine erwartete Abweichung (<100 %) der Belegungen. Für Sauerstoff hingegen tritt eine erhebliche Diskrepanz auf, die jedoch anhand der in Abschnitt 4.2.2. durchgeführten Erörterung bezüglich des Fehlers, der bei einer Bestimmung der Auger-Intensitäten über Peakamplituden begangen wird, erklärt werden kann:

Bei einer Berechnung des Amplitudenverhältnisses Y_o/Y_c mittels der Beziehung (I) in 4.2.2. ergibt sich für gleiche Teilchenzahlen N_o und N_c der Wert $Y_o/Y_c = 0,17$, während experimentell $Y_o/Y_c = 0,63$ gefunden wird.

Es ist naheliegend, die Ursache für diese große Abweichung (Faktor 3,71) in dem Auswertfehler zu sehen, der durch die Heranziehung der Signalamplituden bedingt ist. Wird daher $(Y_o/Y_{Fe})_{mono}$ nicht über die Ionisierungsquerschnitte der Tab. 2, sondern aus dem experimentell gefundenen Zusammenhang $Y_o = 0,63 \cdot Y_c$ ermittelt, so erhält man für θ_o den Wert 0,33 (s. Tab. 3, 2. Zeile, Klammer), der gute Übereinstimmung mit den übrigen Daten der Tabelle zeigt.

Auf die Tatsache, daß sich mit AES-Untersuchungen größere Vorbelegungswerte für Sauerstoff (vgl. Tab. 3 und Tab. 4) als für Kohlenstoff ergeben, wird noch bei der Diskussion der Analyseergebnisse mit XPS (s. 4.3.) eingegangen werden.

Von erheblichem Interesse ist eine Abschätzung des Fehlers, der für die aus der Eichmessung bestimmten θ_x -Werte gültig ist. Dieser wird folgendermaßen gefunden:

Insgesamt stehen $20 \cdot 10^{14}$ Adsorptionsplätze pro cm^2 geometr. Oberfläche auf dem Eichfilm zur Verfügung (11). Durch die CO-Zugaben wurden hiervon $11,5 \cdot 10^{14}$ Plätze belegt.

Zusätzlich ist noch die Vorbelegung des Films zu berücksichtigen, die zu $\Theta_C = 0,05$ und $\Theta_O = 0,15$ aus den Signalamplituden der Abb. 16 ermittelt wird. Gleichzeitig aufgenommene XP-Spektren zeigen, daß eine Vorbelegung sowohl durch dissoziiertes als auch durch undissoziiertes Kohlenmonoxid gegeben ist. In den registrierten Auger-Spektren hingegen wird stets elementarer Kohlenstoff gefunden, d.h. der Elektronenstrahl dissoziiert ständig adsorbiertes CO (vgl. hierzu 2.1. und das für C-Atome charakteristische Triplet in Abb. 12). Für die Gesamtbilanz der durchgeführten Belegungen wird daher angenommen, daß die Summe der beiden, oben angegebenen Θ -Werte der maximalen Vorbelegung Θ_V des Films mit C und O entspricht, d.h.: $\Theta_V = 0,20 \hat{=} 4 \cdot 10^{14} \text{ Teilchen/cm}^2$. Somit wurde gefunden, daß von den tatsächlich vorhandenen $20 \cdot 10^{14}$ Adsorptionsplätzen/cm² scheinbar nur $15,5 \cdot 10^{14}$ Plätze/cm² belegt sind. Aus der Differenz von $4,5 \cdot 10^{14}$ Plätzen/cm² ergibt sich für die Bestimmungsgenauigkeit des angewandten Verfahrens ein Fehler von weniger als 25 %.

4.3. Quantitative Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die im Abschnitt 4.2. gemachten Ausführungen bezüglich der Notwendigkeit einer Eichung von Auger-Signalen für die quantitative Anwendung von AES gelten in ähnlicher Weise auch für XPS, da auch bei dieser Methode neben der Konzentration eines Elementes weitere Parameter die Größe der Peakfläche eines Signals bestimmen (92). Aus diesem Grund wurden während der Eichmessung für AES auch XP-Spektren (AlK_{α}) aufgenommen. Die Peakflächenbestimmung erfolgte planimetrisch, wobei zur Erfassung der Satellitenpeaks im Fall des O-Signals der E_{kin} -Bereich 963–948 eV und im Fall des C-Signals der Bereich 1208–1193 eV vermessen wurde. Der Untergrund wurde durch eine Gerade angenähert (93).

In Abb. 17 sind die auf die $Fe-M_I$ -Fläche normierten Peakflächen des C1s- und des O1s-Signals (vgl. hierzu Abb. 13) in Abhängigkeit von der ads. Teilchenzahl an CO (ΔN_{ads}) dargestellt.

(Zu beachten ist, daß das C-Signal im Vergleich zum O-Signal mit einem Verstärkungsfaktor 3 aufgenommen wurde). Durch Umrechnung auf $20 \cdot 10^{14}$ ads. CO-Moleküle/cm² werden die Flächenwerte erhalten:

$$\Lambda_{(C1s)}^{\text{norm}} = 6,3/3 = 2,1 \quad \Lambda_{(O1s)}^{\text{norm}} = 5,9$$

Das sich hieraus ergebende Verhältnisse der Peakflächen

$$\Lambda_{(O1s)}^{\text{norm}}/\Lambda_{(C1s)}^{\text{norm}} = 2,81$$

steht im guten Einklag mit dem von Brundle (112) an einem ähnlichen Spektrometer gefundenem Wert von 2,50.

In Tab. 4 sind die mit XPS und AES gefundenen Teilchenzahlen für die CO-Adsorption, wie sie sich bei der Eichmessung aus den Signalintensitäten ergeben haben, zusammengestellt:

Teilchenzahl $\cdot 10^{-14}$ Molek./cm ²	O-Signal (AES)	O-Signal (XPS)	C-Signal (AES)	C-Signal (XPS)
Vorbelegung	3	1,1	1	3,3
CO-Adsorption	12,6	13	13,3	11,2
Brutto-Belegung	15,7	14,1	14,2	14,5

Tab. 4: Aus XPS- und AES-Messungen ermittelte Belegungen (Eichmessung)

Bei Betrachtung der Tabelle erkennt man zweierlei Tatsachen. Zum einen wird mit AES eine höhere Vorbelegung an Sauerstoff gefunden, während mit XPS mehr Kohlenstoff präadsorbiert zu sein scheint. Zum anderen stellt man fest, daß wohl die absolute, nicht aber die relative, d.h. die zur jeweiligen Vorbelegung im Verhältnis gesetzte Zunahme der Peaks gleich ist.

Diese beiden Tatsachen deuten an, daß Kohlenstoff und Sauerstoff im Fall der Vorbelegung und im Fall der Adsorption unterschied-

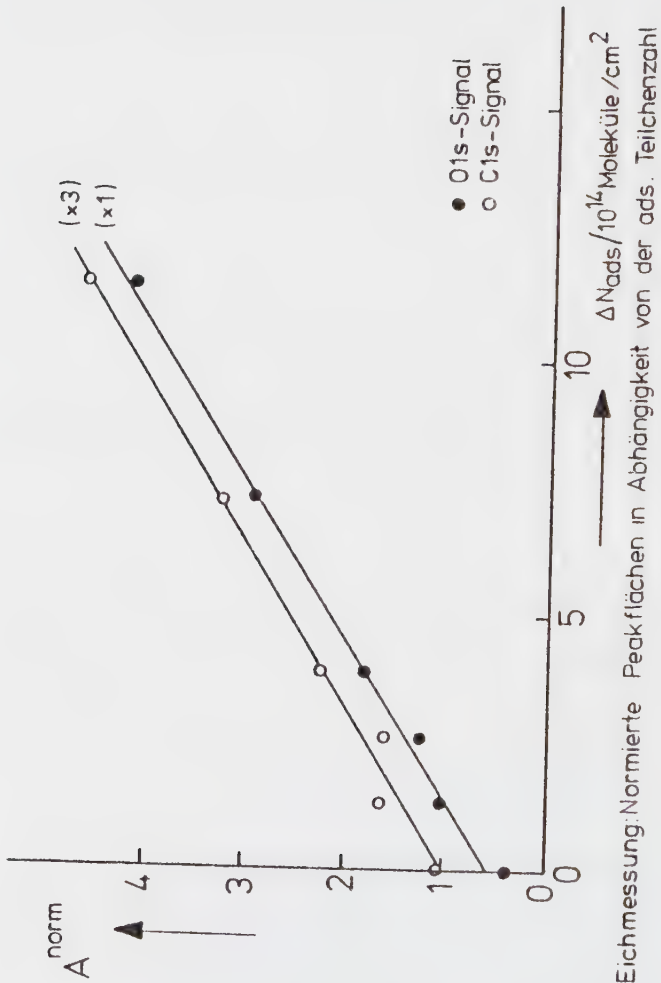


Abb. 17: Eichmessung: Normierte Peakflächen in Abhängigkeit von der ads. Teilchenzahl

liche Konzentrationsprofile aufweisen;

Während man bei der Adsorption davon ausgehen darf, daß sowohl Kohlenstoff als auch Sauerstoff an der Probenoberfläche sitzen, scheint diese Annahme für die Vorbelegung nicht zutreffend zu sein. Da nämlich bei XPS größere Austrittstiefen als bei AES gegeben sind (s. 2.1.1.), ist der Anteil der aus dem Volumen stammenden Photoelektronen an der Gesamtemission größer als bei AES. Demnach muß aus den spektroskopischen Untersuchungsergebnissen gefolgert werden, daß Kohlenstoff im Vergleich zu Sauerstoff bei der Vorbelegung eine höhere Volumenkonzentration aufweist.

Eine weiter gehende Interpretation der Resultate unter Einbeziehung der durch den Elektronenstrahl induzierten Effekte, wie z.B. Carburisierung der Probenoberfläche, bietet sich zwar an, wird hier aber nicht weiter verfolgt, da das Experiment nicht mit einer entsprechenden Zielsetzung durchgeführt worden war.

Entsprechend den obigen Ausführungen sind auch die am Film Abb. 12 gefundenen, unterschiedlichen Vorbelegungswerte θ_0 und θ_c (s. Tab. 3) zu deuten.

Nach den in den vorangegangenen Abschnitten gemachten Erörterungen hinsichtlich der verwendeten Analysemethoden, soll nun von den experimentellen Maßnahmen berichtet werden, die der Herstellung reiner Filme dienen.

4.4. Reinigungsversuche an aufgedampften Filmen

Durch eine nachträgliche Reinigung eines Aufdampffilmes wurde der Versuch unternommen, zu einer unbelegten Probenoberfläche zu kommen. In Anlehnung an die in der Literatur häufig beschriebene Reinigung von Einkristallen (89, 91, 96-101) oder kompakten Fe-Folien (102-106) wurden Sputter- und Temperzyklen durchgeführt (Sputterbedingungen: 10^{-2} Pa Ar, 500 eV Ionenenergie, 4 μ A Ionenstrom).

4.4.1. Sputter- und Temperzyklen

In Abb. 10 sind die Auger-Intensitätsverhältnisse Y_X/Y_{Fe} wiedergegeben, wie sie im Verlauf der Reinigungsprozedur durch Sputtern, Tempern und Reduzieren des Films erhalten wurden.

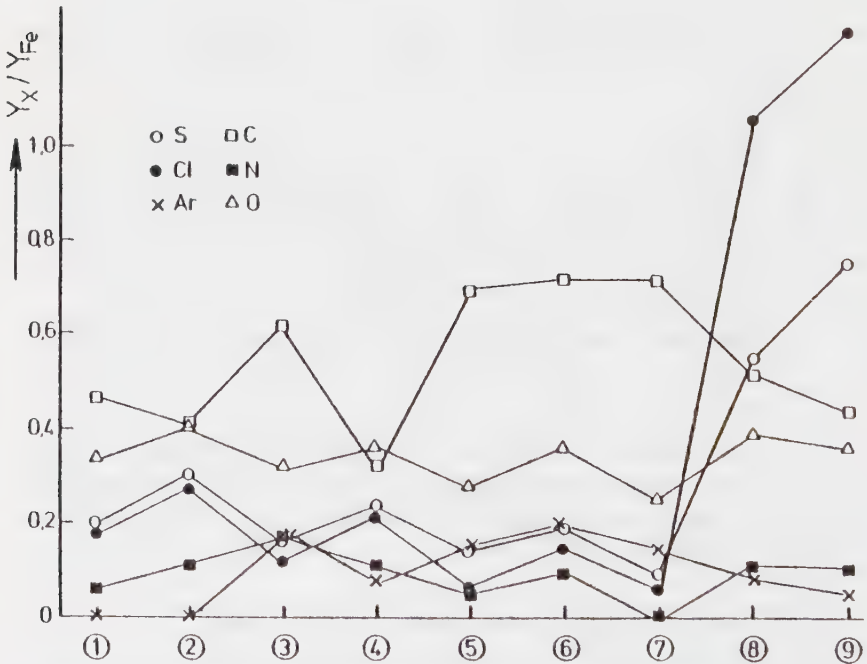


Abb. 18: Auger-Signalintensitäten an einem gesputterten Film

- ① : frisch aufgedampfter Film, ② Temperung (T): 30 min, 373 K,
③ : Sputtern (S): 30 min, RT, ④ T: 30 min, 293 K, ⑤ S: 60 min,
T < 173 K, ⑥ T: 10 h, RT ⑦ S: 2 h, RT ⑧ T: 45 min, 573 K,
⑨ Reduktion mit H_2 (10^{-2} Pa), 25 min, 573 K.

Generell ist zu beobachten, daß größere Konzentrationsänderungen nur im Fall von S, Cl und C auftreten. Beim Stehenlassen (RT) und insbesondere beim Hochheizen der Probe (vgl. (8)) reichern sich S und Cl auf der Filmoberfläche an. Sie können, wie andere Sputterexperimente zeigten, durch Edelgasionenbeschuß wieder leicht entfernt werden.

Während des Sputterns vergrößert sich deutlich das C-Signal (vgl. (3), (5)). Es kann durch Tempern des Films wieder reduziert werden (vgl. (4), (8)). Für Sauerstoff gelten umgekehrte Verhältnisse. Die Stickstoffkonzentration ändert sich nur innerhalb einer kleinen Bandbreite, mit der Tendenz, sich beim Tempern zu erhöhen (vgl. (2), (8)). Aus dem Diagramm (Abb. 18) geht ferner hervor, daß durch das Sputtern Argon in die Filmoberfläche eingebaut wird (vgl. (3)).

Es muß festgestellt werden, daß eine nachträgliche Reinigung des Films durch Sputter- und Temperzyklen nicht gelang. Ebenso wenig erfolgreich war der Versuch einer chem. Reinigung der Probe durch Erhitzen in Wasserstoff, wie der Schritt (8)→(9) zeigt.

In Abschnitt 4.2.2. sollen die an einem Film gewonnenen Ergebnisse des eben beschriebenen Sputterexperiments mit denen an Einkristallen verglichen werden.

4.4.2. Vergleich mit Literaturarbeiten an Einkristallen

Beim Studium der Literatur fallen eine Reihe übereinstimmender Aussagen verschiedener Arbeitsgruppen auf:

Allgemein wird berichtet, daß eine saubere Fe-Oberfläche nur unter erheblichem experimentellen Aufwand erhalten werden kann. Infolge der großen Reaktivität des Eisens tritt in allen Fällen eine Kontamination der Kristalle durch C, N, O und S auf, mitunter werden auch P (91, 101) und Cl (98) gefunden. Es müssen viele Temper- und Sputterzyklen gefahren werden, um eine schrittweise Reinigung erzielen zu können. Der Reinigungsprozeß verläuft deshalb

so schwierig, weil i.a. mit der Verringerung eines Kontaminanten die Anreicherung eines anderen einhergeht. Beispielsweise kann durch Ar-Ionenbombardement die Oberfläche von nahezu allen Verunreinigungen befreit werden, mit Ausnahme von Kohlenstoff, der sich infolge Adsorption von CO aus der Restgasatmosphäre beim Sputtern auf der Probe ansammelt. In der anschließenden, zur Ausheilung von Sputterschäden notwendigen Temperphase, diffundieren jedoch S und Cl an die Oberfläche.

Während des Ausheilens der Probe diffundiert C in das Volumen oder wird bei Temperaturen größer 670 K durch Rekombination mit Sauerstoff als CO oder CO₂ desorbiert (96). Der Kohlenstoff kann deshalb bei Temperaturen um 770 K mit entsprechend fein dosierten Sauerstoffzugaben wegtitriert werden, wobei eine mögliche Sauerstoffanreicherung vorzugsweise mit UPS zu überwachen ist. Überschüssiger Sauerstoff kann durch Acetylen entfernt werden. Die Vorbelegung derartig behandelter Einkristalloberflächen an C, N und O wird zu etwa 5 % einer Monoschicht angegeben (96). Ein Vergleich der eigenen Ergebnisse (s. 4.4.1.) mit der Literatur zeigt:

- a) Die im Verlauf der Sputter- und Temperphasen am Film aufgetretenen Konzentrationsänderungen der Verunreinigungen stimmen qualitativ mit den an Einkristallen gefundenen überein.
- b) Da der Film auf einem Glesträger kondensiert war, konnte die Probe zu keinem Zeitpunkt auf Temperaturen größer als 600 K gebracht werden.

Für eine chem. Reinigung der Oberfläche sind jedoch höhere Temperaturen nötig; deshalb konnte mit dem angebotenen Wasserstoff kein Reinigungseffekt erreicht werden. Außerdem laufen Diffusionsprozesse in dem niedrigen Temperaturbereich nur langsam ab, für die zudem eine Hemmung durch die in polykristallinen Proben vorhandenen Korngrenzen angenommen werden muß (98).

- c) Ferner können die nur einige 10 nm dicken Aufdampffilme nicht beliebig lange einem Ar-Ionenbombardement unterworfen werden, da infolge ungünstiger Sputterquerschnitte (107) Fe um den Fak-

tor 10 schneller als C abgetragen wird. Zusätzlich erleidet der Film zahlreiche, schwer auszuheilende Sputterschäden (108), beispielsweise die Inkorporation von Ar.

Die Temperaturversuche weisen darauf hin, daß S und Cl aus dem Probenträger hochdiffundieren. Über die deshalb am Probenträger durchgeführten Untersuchungen wird im Abschnitt 4.5.2. berichtet.

4.5. Experimentelle Untersuchungen zur Präparation reiner Filme

Offensichtlich können reine Filmoberflächen nur durch besondere experimentelle Vorkehrungen erhalten werden. Zunächst stellt sich daher die Frage nach der Herkunft der Verunreinigungen. Prinzipiell kann eine Vorbelastung der Filmoberfläche stattfinden:

- a) während des Aufdampfvorganges
- b) durch Diffusion von Kontaminanten aus dem Filminneren oder aus der Unterlage nach dem Aufdampfen,
- c) durch Adsorption von Restgas, vorzugsweise unter dem Einfluß ionisierender Energiequellen.

Mit Punkt a) sind nicht nur die aus der Wendel stammenden, direkt abgedampften Verunreinigungen angesprochen, sondern auch die im Verlauf der Filmkondensation aus der Gasphase adsorbierten Substanzen. Es war daher naheliegend, zunächst die Zusammensetzung der Gasphase beim Abdampfvorgang zu beobachten.

4.5.1. Restgasanalyse während des Abdampfens von Filmen

In Abb. 19 sind die zu Beginn und Ende einer Filmherstellung aufgenommenen Massenspektren wiedergegeben. Dem Teilbild a) ist zu entnehmen, daß bei einem Basisdruck von $p=1\cdot 10^{-7}$ Pa hauptsächlich H_2 und He (UV-Lampe) im Restgas vorliegen. Daneben treten aber auch die Massen 12-18 und 28 auf, also CH_4 , N_2 , CO und H_2O . Spektrum a) gibt - abzüglich des He-Signals - die Restgaszusammensetzung der auf Ultrahochvakuum ($p=3\cdot 10^{-8}$ Pa) gebrachten Apparatur an, da, wie eine massenspektroskopische Analyse ergab, die UV-Lampe mit reinem Helium betrieben wurde.

Aus Abb. 19 b) ist die Restgaszusammensetzung unmittelbar vor be-

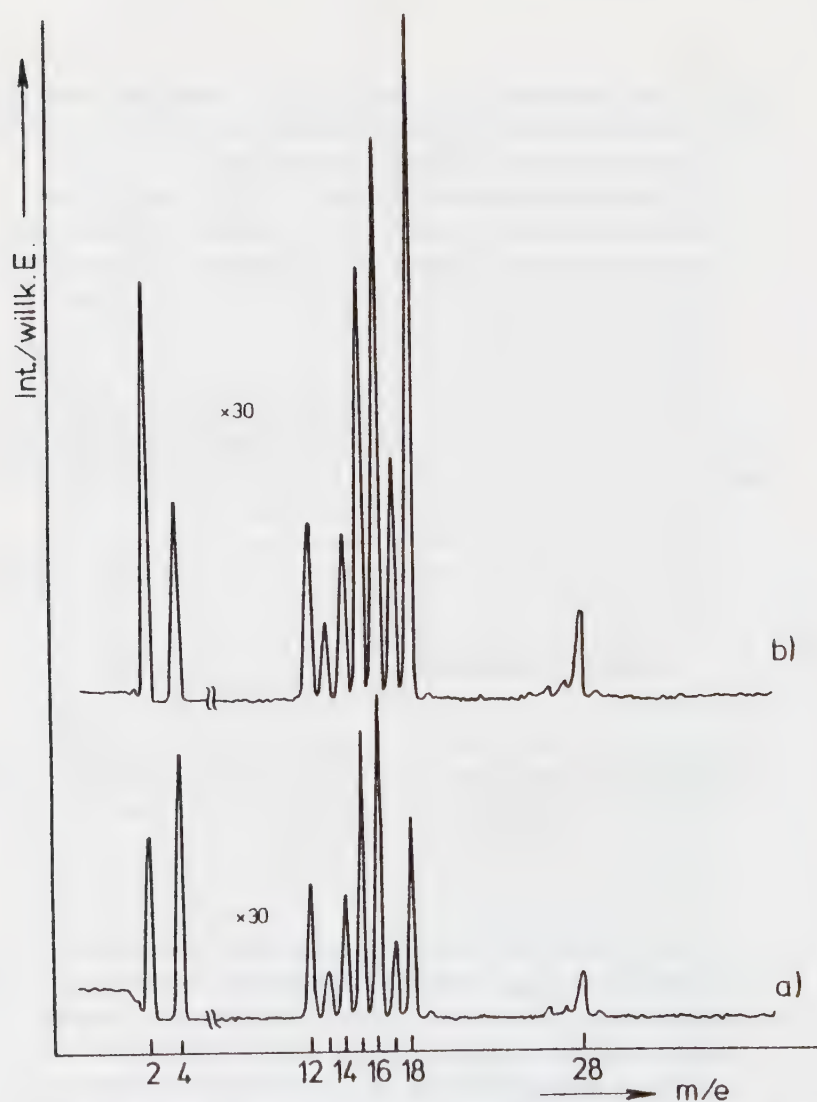


Abb. 19: Restgas-Massenspektren a) zu Beginn ($p = 1 \cdot 10^{-7}$ Pa) und b) am Ende ($p = 4 \cdot 10^{-7}$ Pa) des Abdampfvorganges

endetem Abdampfen zu sehen. Der Gesamtdruck ist nun, verursacht durch die Zunahme von Wasser ($\times 3,4$), Wasserstoff ($\times 2,3$) CH_4 ($\times 1,5$) und CO bzw. N_2 ($\times 1,4$) auf $4 \cdot 10^{-7}$ Pa angestiegen.

Während die in Auger-Spektren gefundenen O-Signale durch den hohen Wasseranteil im Restgas erklärt werden könnten, wurden jedoch S- oder Cl-haltige Gase in den Massenspektren nicht gefunden. Allerdings müssen diese Verunreinigungen bei einem direkten Abdampfen aus der Wende beispielsweise nicht unbedingt in der Gasphase erscheinen.

In einer Reihe weiterer Experimente wurde der Versuch unternommen, die Zusammensetzung des Restgases zu verbessern, d.h. insbesondere den Wassergehalt zu senken. Zusätzlich zur Reduktion des Fe-Drahtes in der Glasapparatur (s. 4.1.) wurde deshalb der Abdampfbügel nach seiner Umsetzung in die Metalleapparatur nochmals in H_2 -Atmosphäre ($3 \cdot 10^{-2}$ Pa) gegläht, und ein Vorfilm aufgedampft. Während im Vergleich zu einem nicht vorbehandelten Draht durch die erste Reduktion ein deutlich niedriger Abdampfdruck erzielt wird und auch die Auger-Spektren der Filme geringere S- und Cl-Konzentrationen aufweisen, konnten mit der zweiten Reduktion in der Metalleapparatur keine derartigen Verbesserungen mehr erreicht werden. Auch eine Kühlung der Aufdampfquelle mit flüssigem Stickstoff erbrachte keine Senkung der Druckwerte oder der Konzentration von Verunreinigungen.

Es ist anzunehmen, daß der Aufdampfdruck in diesem Druckbereich nicht der kritische Parameter für die Reinheit der Aufdampffilme ist. So zeigen die von Kishi u. Roberts (109) veröffentlichten He II-Spektren keine Vorbelegung für Fe-Filme, die bei einem maximalen Aufdampfdruck $p = 3 \cdot 10^{-6}$ Pa kondensiert worden waren. Die weiteren Untersuchungen befaßten sich daher mit dem belasteten Probenträger.

4.5.2. Reinigung des belasteten Trägers

In Abb. 20 sind die Auger-Spektren eines nicht gereinigten und

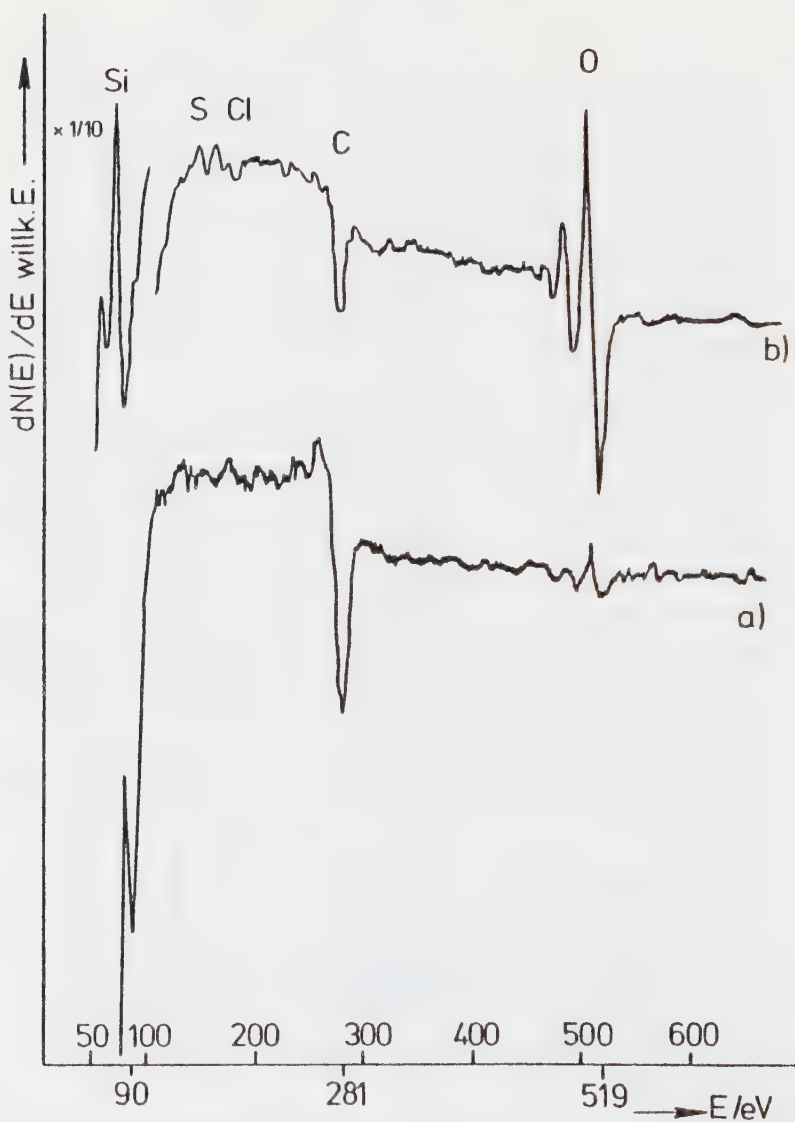


Abb. 20: Auger-Spektren eines Vakon-Glasträgers
 a) nicht gereinigt b) durch Sputtern und Tempern gereinigt
 (Elektronenkanone : $2 \mu\text{A} / 2 \text{ kV}$, PaI -Energie: 100 eV , Mod. Spannung: $0,5 \text{ V}$)

eines durch mehrere Sputter- und Temperzyklen gereinigten Glas-trägers einander gegenübergestellt. Es sind deutliche Unter-schiede in den Signalintensitäten von Si, C und O zu erkennen. Während beim ungesputterten Träger durch eine vorhandene Kohlen-stoffschicht, die vermutlich beim Schleifen des Trägers aufge-bracht wurde, die Si- und O-Signale stark gedämpft sind (A_m -plitudenverhältnis $Y_C/Y_O = 4,3$), ist im Fall des gereinigten Trägers nur noch ein schwaches Kohlenstoffsignal ($Y_C/Y_O = 0,27$) vorhanden, das auch bei fortgesetztem Sputtern des Trägers nicht weiter reduziert werden kann. S und Cl sind im Spektrum b) an-deutungsweise zu erkennen.

Dampft man auf derartig gereinigte Glas-träger Eisenfilme auf und unterzieht sie einer Auger-Analyse, so sind drastische Änderungen des Kontaminierungsgrades im Vergleich zu den auf nicht gereinigten Unterlagen kondensierten Filmen zu beobachten (s. 4.6., Tab. 5). Die Filmoberfläche ist nun frei von S und Cl, die C-Konzentration liegt an der Grenze der Nachweisbarkeit, und die Menge an noch vorhandenem Sauerstoff ist ebenfalls verringert.

Im Vergleich hierzu wurde mit einem weniger gut gesäuberten Trä-ger ($Y_C/Y_O = 1,73$) ein durch Kohlenstoff stärker verunreinigter Film erhalten, mit allerdings kleinerer Sauerstoffkonzentration. Offensichtlich gelangten die auf der Probe gefundenen Verunrei-nigungen durch Diffusion von dem Glas-träger aus an die Oberfläche der filme. Diese Feststellung wurde durch weitere Hinweise be-kräftigt:

So zeigten Fe-filme, die bei Raumtemperatur auf Cl-haltigen V2A-Edestahl-trägern aufgebracht worden waren, eine besonders starke Verunreinigung durch Chlor. Hingegen waren Filme, die bei 77 K auf S- und Cl-haltigen Unterlagen kondensiert und bei dieser Tem-peratur gehalten waren, nicht mit diesen Elementen kontaminiert, sobald eine hinreichend große Filmdicke aufgedampft worden war.

Im Spektrum Abb. 20 b eines sputtergereinigten Glas-trägers hatten

sich Spuren von S und Cl gezeigt. Zur Klärung der Herkunft dieser beiden Elemente wurde eine Auger-Analyse von Vakuum-Metall, also des zweiten, im Probenträger ebenfalls vorliegenden Werkstoffes (s. Abb. 5) angefertigt. Im AE-Spektrum (Abb. 21) sind intensive Cl- und S-Signale zu erkennen sowie eine geringe Menge an Phosphor, der allerdings auf den untersuchten Fe-Filmen nicht nachzuweisen war.

Somit kann abschließend festgestellt werden, daß zumindest S und Cl aus dem metallischen Teil der Unterlage durch Diffusion auf die Filme gelangt waren.

4.5.3. Untersuchung der Adsorption aus dem Restgas

Für die Herkunft des Sauerstoffs bieten sich mehrere Erklärungen an:

- a) Denkbar wäre beispielsweise eine Diffusion von Sauerstoff aus der Glas- in die Eisenschicht. Da dies jedoch für ein vergleichbares System (Ni/SiO_2) nicht beobachtet worden war (110), kann diese Möglichkeit vermutlich ausgeschlossen werden.
- b) Auch die Annahme, daß die im AE-Spektrum gefundenen Sauerstoffsignale infolge zu dünner Filme aus der Glasunterlage stammen, kann mit Sicherheit verworfen werden, da bei XPS-Untersuchungen (größere Austrittstiefe) keine Si-Peaks auftraten.
- c) Daher verbleibt als einzige Erklärung für die Existenz des Sauerstoffs eine Adsorption aus dem Restgas (CO , H_2O), wobei diese Adsorption noch verstärkte sein dürfte durch ionisierende Strahlung, die z.B. durch Massenspektrometer, Ionisationsmanometer und vor allem durch die Elektronenkanone gegeben ist.

In neuen Versuchen wurde deshalb bei der Filmherstellung auf Druckmessungen verzichtet, und die Probe möglichst unverzüglich und kurzzeitig (ca. 5 min) dem Elektronenstrahl zur Aufnahme der Auger-Spektren ausgesetzt. Wie Tab. 5 zu entnehmen ist, konnten so relativ reine Filmoberflächen erhalten werden ($\theta_{\text{C}} = 0,06$, $\theta = 0,18$), ent-

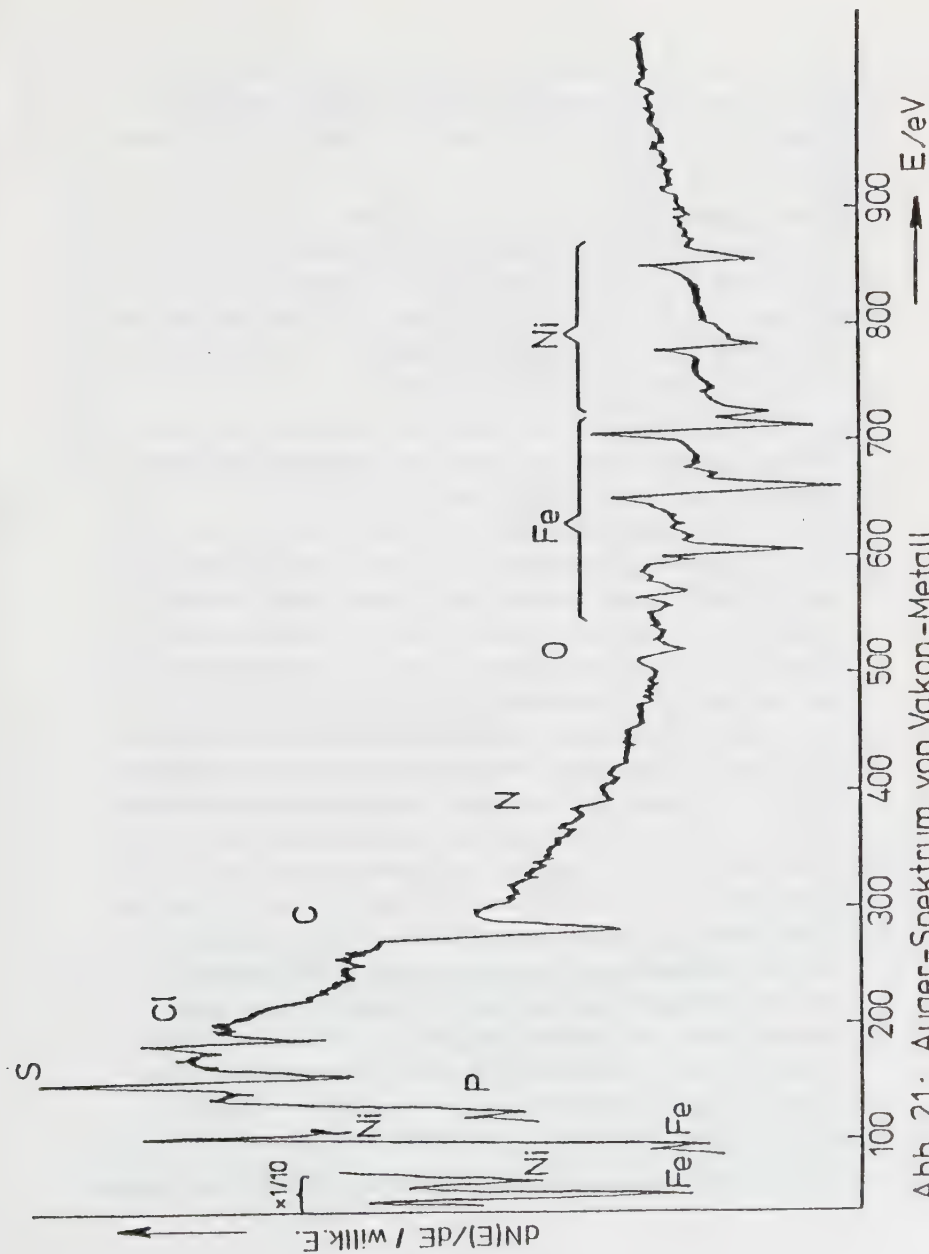


Abb. 21: Auger-Spektrum von Vakuum-Metall

sprechend einer Bruttovorbelugung von ca. 25 %, bezogen auf $20 \cdot 10^{14}$ Adsorptionsplätzen. Ein dieser Belegung entsprechendes UP-Spektrum (He II) ist in Abb. 22a, die an späterer Stelle erörtert werden wird, wiedergegeben.

Offenbar führte bereits die einmalige Aufnahme eines Auger-Spektrums zu einer Teilbelegung der Probe. Zum Nachweis dieser Vermutung wurde ein Eisenfilm unmittelbar nach seiner Herstellung bei Raumtemperatur mit Kohlenmonoxid beladen und die Änderung der Austrittsarbeit gemessen. Der gefundene Wert $\Delta\phi = 1,2$ eV entspricht den von Heinrich ermittelten $\Delta\phi$ -Änderungen.

Einen weiteren Beweis für die während des Spektroskopierens stattfindende Adsorption lieferte das folgende Experiment, dessen Ergebnisse in Abb. 22 dargestellt sind:

Ein frisch hergestellter Fe-Film (RT) wurde im Verlauf von 70 min mehrfach mit UPS spektroskopiert. Für diesen Zeitraum konnte anhand der Spektren keine Zunahme von Verunreinigungen festgestellt werden. Die Auswertung eines anschließend aufgenommenen Auger-Spektrums ergab eine Bruttobelegung von $\theta = 0,24$, die durch Kohlenstoff und Sauerstoff bedingt war.

In der Folgezeit von 20 min wurde die Probe ohne Unterbrechung dem Elektronenstrahl ausgesetzt. Die ständige Zunahme der Signalintensitäten in den Auger-Spektren zeigte eine fortschreitende Belegung an, die sich auch deutlich im UP-Spektrum (Abb. 22 b) äußerte, das im Anschluß an die Auger-Spektren aufgenommen worden war.

Erneut wurde der Film 30 min ausschließlich unter He II-Strahlung im Vakuum stehen gelassen. Wiederum war keine nennenswerte Erhöhung der Kontamination zu beobachten. Erst bei der folgenden Wiederholung des Elektronenbombardements (90 min) kam es zu einer weiteren Zunahme der Belegung der Probe, wie dies auch im Spektrum c) der Abb. 22 zum Ausdruck kommt. Neben dem schon bekannten Sauerstoffsignal um 5,6 eV tauchen zwei weitere Banden um 10,7 und 7,4 eV auf, die molekularem CO zuzuordnen sind (s. 5.2.3.).

Die obigen Untersuchungen zeigen, daß unter dem Einfluß des Elektro-

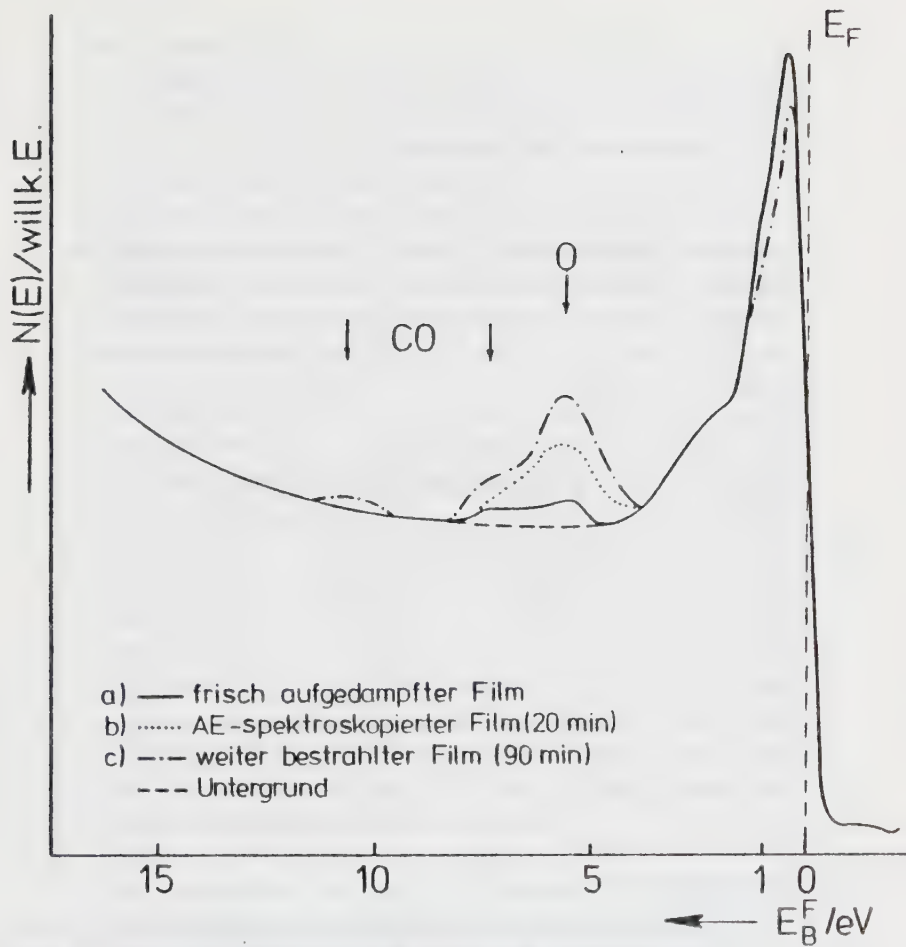


Abb. 22: Strahlungsinduzierte Belegung eines Fe-Films
(Analysator-Energie 10 eV; Schlitz: $s = 4$ mm)

nenstrahls eine beschleunigte Adsorption aus der Gasphase stattfindet.

4.6. Zusammenfassung und Diskussion

In Tab. 5 sind die in den vorangegangenen Abschnitten berichteten Ergebnisse zusammengestellt. In der ersten Spalte der Tabelle sind die jeweils zum vorherigen Experiment zusätzlich vorgenommenen Reinigungsmaßnahmen angegeben. Der fortschreitende Reinheitsgrad der Filme drückt sich in einer Abnahme der Signalamplitudenverhältnisse γ_x/γ_{Fe} aus.

Experimentelle Maßnahmen	Auger-Signalamplitudenverhältnisse:			
	γ_C/γ_{Fe}	γ_O/γ_{Fe}	γ_S/γ_{Fe}	γ_{Cl}/γ_{Fe}
keine	0,46	0,54	0,42	1,82
Fe-Wendel red.	0,46	0,34	0,20	0,18
Träger etwas sputtergereinigt	0,19	0,21	0	0
Träger sorgfältig sputtergereinigt	0	0,29	0	0
Wendel auch in Met.App. reduziert, Vorfilm	(0)	0,22	0	0
Abschaltung aller Meßröhren	0,05	0,11	0	0

Tab. 5: Signalamplituden der Verunreinigungen in Abhängigkeit von verschiedenen exp. Maßnahmen. (): schlecht auswertbares AE-Signal

Eine Reduzierung der S- und Cl-Kontamination wurde durch Reduktion des Fe-Bügels in Wasserstoffatmosphäre erreicht. Die Untersuchungen zeigten jedoch, daß Schwefel und Chlor auch vom Probenträger abgegeben wurden und durch Diffusion auf den Film gelangten. Bei sputterge-

reinigten Unterlagen tauchten diese Elemente an der Oberfläche aufgedampfter Filme nicht unmittelbar nach der Herstellung, sondern erst nach längerem Stehen bei Raumtemperatur oder kurzfristigem Hochheizen der Probe auf.

Eine zusätzliche Kontaminierung der Filme erfolgte durch Adsorption aus der Gasphase. Die Anreicherung von C und O wurde durch den Elektronenstrahl erhöht (strahlungsinduzierte Adsorption) und machte sich bei niedrigen Belegungen besonders deutlich bemerkbar.

Die bei Einkristallen praktizierte Reinigung durch Sputter- und Temperzyklen gelang im Fall der ca. 10 nm dicken Aufdampffilme nicht, da diese nicht beliebig oft dem Edelgasionenbombardement ausgesetzt werden können, wie dies bei den stark S- und Cl-haltigen Unterlagen nötig gewesen wäre.

Als Konsequenz dieser Ergebnisse stellt sich heraus, daß unter den vorgegebenen apparativen Bedingungen nur bei sorgfältig gesäubelter Unterlage und tiefen Kondensationstemperaturen (vorzugsweise 77 K) S- und Cl-freie Filme erhalten werden können. Um die Adsorption von Restgas zu vermeiden, darf nicht AE-spektroskopiert werden, und es dürfen auch keine elektronenemittierenden Meßröhren bei der Filmherstellung in der Nähe der Probe betrieben werden. Die durchzuführenden Messungen sollten sich über möglichst kurze Zeiträume erstrecken.

Ein weiteres Ziel der Arbeit war, aufgrund der eigenen Ergebnisse Rückschlüsse auf die Reinheit von Aufdampffilmen zu ziehen, die unter ähnlichen Bedingungen in Glasapparaturen hergestellt worden waren (11, 12). Es ist aber festzustellen, daß quantifizierende Aussagen aus zweierlei Gründen nur begrenzt möglich sind:

- a) In der eigenen Arbeit mußten, durch die Meßtechnik bedingt, metallhaltige Proben Träger verwendet werden, die eine Quelle für S- und Cl-Verunreinigungen darstellten. Im Fall von Glasapparaturen hingegen werden die Filme auf flammenpoliertem Glas kondensiert, so daß mit Sicherheit eine wesentlich ge-

ringere Kontaminierung durch die Unterlage entsteht. Dies bestätigen Messungen von Sexton et al. (83), die die Reinheit von Ni-Aufdampffilmen in einer Glasapparatur untersuchten, die mit einer Auger-Einrichtung versehen war.

- b) Trotz des gleichen Gesamtdrucks von $2 \cdot 10^{-8}$ Pa, der in beiden Apparatortypen erreicht wird, sind dennoch unterschiedliche Vakuumbedingungen gegeben. Während in Metallapparaturen ein vergleichsweise hoher CO- und CH_4 -Gehalt zu verzeichnen ist, besteht das Restgas in Glasapparaturen überwiegend aus inertem Stickstoff. Die ungünstigere Zusammensetzung des Restgases bei Metallapparaturen ist infolge strahlungsinduzierter Adsorption besonders bedeutsam.

Wegen der beiden angegebenen Gründe ist anzunehmen, daß die Vorbelegung von Aufdampffilmen, die in Glasapparaturen kondensiert wurden, wesentlich geringer ist als $\theta = 0,24$, wie sie in der vorliegenden Arbeit nach AES-Untersuchungen gefunden wurde. Für diese Annahme sprechen neben den $\Delta\theta$ -Messungen, die sofort nach Filmherstellung durchgeführt wurden, auch die von Wedler et al. (111) durchgeführten massenspektroskopischen Analysen desorbierten Gase, die aus hochgeheizten Ni-Filmen (620 K) freigesetzt wurden. Bei einer Zusammensetzung von 94 % N_2 , 0 % CO und weniger als 0,003 % CH_4 errechneten die Autoren aus der insgesamt desorbierten Gasmenge eine Vorbelegung von $\theta = 0,001$ für die in UHV-Glasapparaturen bei 77 K aufgedampften Filme.

5. Adsorptionsuntersuchungen mittels der Photoelektronenspektroskopie

In diesem Abschnitt wird über die Untersuchungen berichtet, die dem Studium des Adsorptionsverhaltens von Wasserstoff und Kohlenmonoxid auf Eisen-Aufdampffilmen dienen. Besonders Interesse gilt auch der Frage, inwieweit die mit anderen Meßmethoden (10, 11) bereits nachgewiesene Wechselwirkung beider Gase im Fall von Mischadsorption auch mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie erkennbar ist.

Die prinzipielle Eignung der Photoelektronenspektroskopie für die Beantwortung der oben benannten Problemstellungen ergibt sich aus einer Vielzahl von Literaturarbeiten, von denen nur einige wenige erwähnt seien:

Beispielsweise konnten Collins et al. (113) die Bildung von Wasser durch Umsetzung von Sauerstoff mit Wasserstoff an Platin verfolgen, indem UPS, AES und TDS (Thermische Desorption) als Meßmethoden gleichzeitig eingesetzt wurden. Weitere Beispiele für Oberflächenreaktionen sind die von Eastman und Demuth (114) durchgeführten Untersuchungen bezüglich der Dehydrierung von chemisorbiertem Ethylen an Ni (111), ferner die von Page et al. (115) an Ni-Proben beobachtete Verdrängung von Kohlenmonoxid durch Sauerstoff, oder auch die thermische Zersetzung von Adsorbatmolekülen, wie sie am System Fe/NH₃ von Grunze et al. (116) gefunden wurde. Auch die im Fall einer Mischadsorption möglichen Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Teilchen sind unter Umständen anhand von Photoelektronenspektren nachweisbar, z.B. bei der Adsorption von Kohlenmonoxid an einer mit Sauerstoff vorbelagten Ni (111)-Oberfläche (117).

Auch eine chemische Verschiebung von PE-Signalen, die entweder durch Wechselwirkung zwischen gleichartigen Adteilchen hervorgerufen wird oder durch unterschiedlich adsorbierte Spezies bedingt ist, konnte für eine Reihe von Adsorptionssystemen gefunden werden (38, 118 - 120).

Um die genannten Wechselwirkungen und Reaktionen zwischen den verschiedenen Meßgasen mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie er-

kennen zu können, müssen jedoch die Spektren der reinen, adsorbierten Gase bekannt sein.

Aus diesem Grunde wird in dieser Arbeit zunächst über die PE-spektroskopischen Untersuchungen an den Systemen Fe/H_2 und Fe/CO berichtet und danach erst auf die Mischadsorption eingegangen. In den folgenden Abschnitten wird nach der Wiedergabe der eigenen Ergebnisse ein Vergleich mit photoelektronenspektroskopischen Arbeiten aus der Literatur durchgeführt. In der anschließenden Diskussion der Untersuchungsergebnisse werden dann auch die mit anderen Meßmethoden erzielten Aussagen berücksichtigt.

5.1. Das Adsorptionssystem Fe/H_2 , UV-Photoelektronenspektren

In der Literatur liegen bereits photoelektronenspektroskopische Arbeiten über die Adsorption von Wasserstoff an Übergangsmetallen vor. Während Conrad et al. (121) Untersuchungen an Ni (111)- und Pd(111)-Einkristallen durchgeführt hatten, befaßten sich Yu et al. (122) u.a. auch mit polykristallinen Eisenfilmen. In allen diesen Fällen verursacht adsorbierter Wasserstoff im UP-Spektrum eine zusätzliche, 4-6 eV breite Bande, deren Maximum bei einer Bindungsenergie von etwa 6 eV unterhalb des Fermi-Niveaus liegt. Diese Wasserstoffresonanz ist jedoch - zumindest im Vergleich zu den beobachtbaren CO-Banden (s. 5.2.1.) - nur von geringer Intensität, weshalb besonders im Fall von Wasserstoff eine Differenzbildung der aufgenommenen Spektren (belegte Probe minus reine Probe) naheliegend ist. Auf die Interpretation dieser Differenzspektren, die ein deutliches Bild von den adsorbatbedingten Merkmalen in der Photoelektronenverteilung geben, wird an späterer Stelle noch eingegangen werden.

In der vorliegenden Arbeit konnte die Differenzbildung mit Hilfe des Nicolet-Mittelwertrechners bewerkstelligt werden. Zu diesem Zweck wurden die Spektren der reinen und der belegten Probe achtmal in den Rechner eingelesen und gespeichert und voneinander

subtrahiert. Typische Daten der Registrierelektronik für die Aufnahme von UP-Spektren sind in der folgenden Tabelle 6 zusammengestellt:

	<u>Spektrometer</u>			
	Scan	Empfindlichkeit	Zeitkonstante	Verstärkung
He I	0-30 eV	10^5 counts/s	1,0	x1
He II	25-55 eV	10^4 counts/s	10	x3
	<u>Analysator-System</u>			
	Paßenergie	Schlitz	Multipliierspannung	
He I,II	10 eV	2 mm	3,3 kV	
	<u>Nicolet-Rechner</u>			
	Aufnahmezeit	Ruhezeit	Empfindlichkeit (Analog-Eingang)	
He I,II	50 s/Scan	6 s	$\pm 1/4$ V	

Tab. 6: Aufnahmedaten der Registrierelektronik für UP-Spektren.

Die Aufnahmezeit für die Spektren wurde durch die Zeithasis des Rechners festgelegt, wobei zwischen zwei Durchläufen zur Rückstellung des Verzögerungspotentials (s. 3.3.2.) auf den Startwert eine Ruhezeit von sechs Sekunden gewählt war.

Da He I-Spektren generell einen stark variiierenden Untergrund aufweisen (s. Abb. 25), wurden für die eigenen Untersuchungen des Systems Fe/H₂ bevorzugt He II-Spektren aufgenommen, die einen gleichmäßigen Untergrundverlauf zeigen.

In Abb. 23 sind die Photoelektronenspektren (He II) eines Fe-Auf-

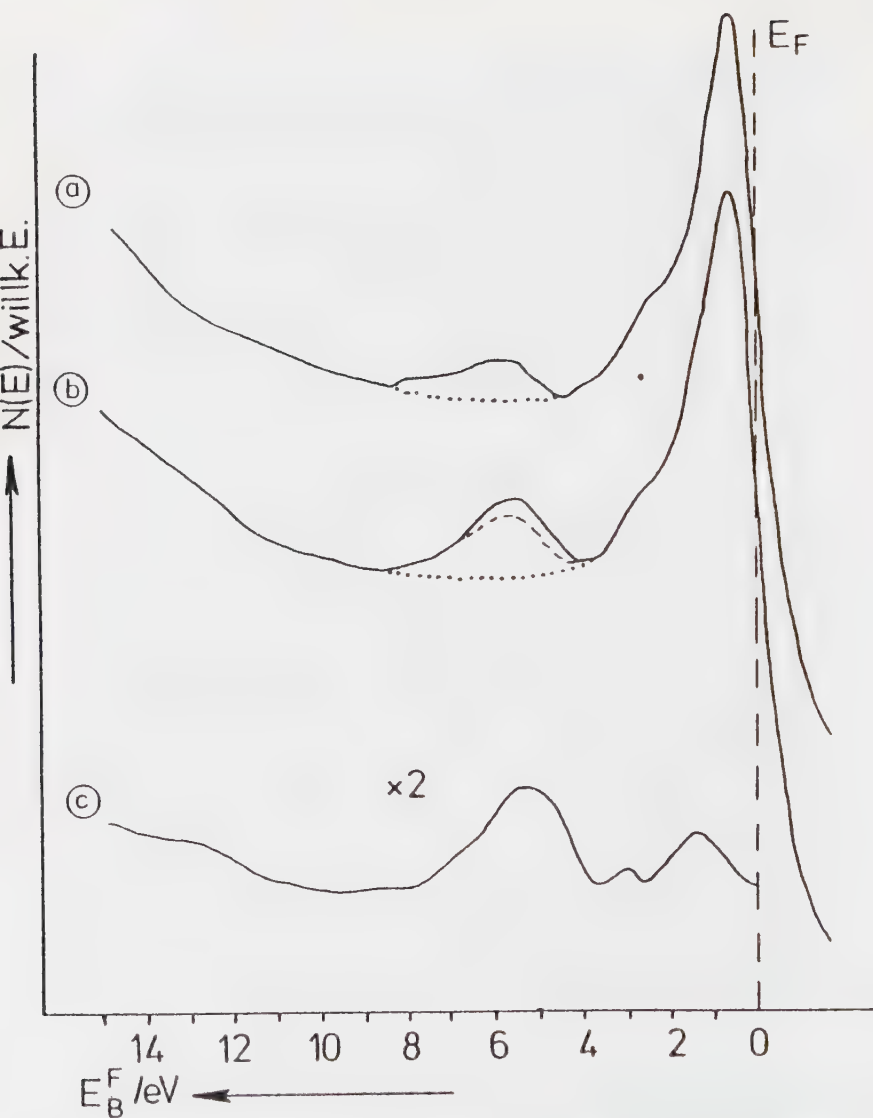


Abb. 23: Photoelektronenspektrum (He II) eines Fe-Aufdampffilms:

- (a) Aufdampf Film (..... Untergrund), Fe(unbel.)
- (b) H-belegter Film: - - - [Fe/H₂(120 L)]
: ——— [Fe/H₂($p = 1 \cdot 10^{-5}$ Pa)]
- (c) Differenz-Spektrum: [Fe/H₂($p = 1 \cdot 10^{-5}$ Pa)] - [Fe(unbel.)]

dampffilms wiedergegeben, der bei Raumtemperatur auf einem Glas-träger kondensiert worden war und ebenfalls bei Raumtemperatur mit Wasserstoff belegt wurde.

Bei der Betrachtung des Spektrums (Abb. 23 a) des Aufdampffilms fällt zunächst eine intensive, ca. 5 eV breite Bande auf, deren Maximum etwa 0,6 eV unterhalb des Fermi-Niveaus E_F liegt. Sie wird durch die Emission von Photoelektronen aus dem d-Band des metallischen Substrats hervorgerufen. Bei einer Bindungsenergie $E_B^F = 5,5$ eV ist eine weitere, breite Resonanz zu sehen, die, wie bereits in Abschnitt 4.1.3. erläutert, durch Kontaminanten auf der Probe verursacht wird. Dabei müssen neben Sauerstoff ($E_B^F = 5,5$ eV) auch noch kleinere Mengen an CO vorhanden sein, da die angesprochene Bande sich bis zu Energien von 8 eV erstreckt, einem Bereich, in dem auch das intensive (5σ , 1π)-Signal für Kohlenmonoxid liegt (s. 5.2.3.).

Nach einem Gasangebot von 120 L Wasserstoff (Abb. 1 b: - - - Kurve, $1 \text{ L} = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s}$) vergrößert sich das 5,5 eV-Signal unter gleichzeitiger Verlagerung des Maximums zu einer Bindungsenergie $E_B^F = 5,7$ eV. Wird der Film einem anhaltenden Wasserstoffpartialdruck von $1 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}$ ausgesetzt (Abb. 1 b: — Kurve), so ist ein weiterer Zuwachs der Wasserstoffresonanz zu beobachten, der durch eine Erniedrigung des H_2 -Drucks wieder rückgängig gemacht wird. Die Peaklage erweist sich dabei von der Beladung als unabhängig.

Im Differenzspektrum schließlich (Abb. 1 c: $[\text{Fe}/\text{H}_2 (p = 1 \cdot 10^{-5} \text{ Pa})] - [\text{Fe}(\text{unbel.})]$) liegt das Maximum der ca. 4 eV-breiten Wasserstoffbande bei 5,5 eV, und im Bereich des d-Bandes ist eine geringfügige Zunahme der Emission zu verzeichnen.

Im nächsten Abschnitt sollen die eigenen experimentellen Befunde mit denen anderer Autoren verglichen werden. Außerdem sollen einige Bemerkungen zur Interpretation von UP-Spektren gemacht werden.

5.1.1. Vergleich mit anderen photoelektronenspektroskopischen Arbeiten

Für eine Überprüfung der eigenen experimentellen Ergebnisse stehen einige Literaturarbeiten zu Verfügung:

Gute Übereinstimmung wird zu den von Yu et al. (122) veröffentlichten He I-Spektren gefunden, die an polykristallinen Eisenfilmen aufgenommen worden waren. Im Unterschied zu der vorliegenden Arbeit sind diese Filme nicht durch direktes Beheizen einer Fe-Wendel (s. 3.2.3.) auf Glasträger aufgedampft worden, sondern sind vielmehr durch Elektronenbeschuss von einer Eisenperle auf Niob-Einkristallen kondensiert worden. Auch unter diesen Umständen wird bei der Adsorption von Wasserstoff eine zusätzliche, relativ schwache Resonanz, mit einem Maximum unterhalb einer Bindungsenergie $E_B^F = 6$ eV beobachtet. Eine Änderung der Emission aus dem d-Band beim Übergang vom unbelegten zum belegten Film wurde von den Autoren jedoch nicht festgestellt.

Bei den von Gay et al. (123) an Fe(111)-Oberflächen mit He II-Strahlung durchgeführten Untersuchungen ergab sich im Differenzspektrum ebenfalls eine ca. 5 eV breite Wasserstoffbande, deren Maximum bei einer etwas höher liegenden Bindungsenergie ($E_B^F = 6$ eV) auftrat.

Im Gegensatz hierzu fanden Bozso et al. (124) in ihren He II-Photoelektronenspektren das Maximum der Wasserstoffbande bei 5,6 eV unterhalb E_F . Gleichzeitig nahm die Emission aus dem d-Band geringfügig zu. Interessanterweise erhielten diese Autoren für verschieden indizierte Einkristalloberflächen [Fe (100) und (111)] nahezu identische Spektren. Dieser Sachverhalt ist deshalb bemerkenswert, da mit anderen Meßmethoden, u.a. der Änderung der Elektronenaustrittsarbeit, in den genannten Fällen deutlich unterschiedliche Meßergebnisse zu verzeichnen sind.

Die in der eigenen Arbeit bei Wasserstoffadsorption gefundene

Änderung der Elektronenemission (zusätzliche H-Resonanz bei $E_H^F = 5,5 \text{ eV}$) zeigt, wie der Vergleich mit den oben zitierten Veröffentlichungen ergibt, gute Übereinstimmung mit den Literaturarbeiten. Dies gilt vor allem dann, wenn man berücksichtigt, daß die Adsorption von Wasserstoff nur relativ geringfügige Änderungen in den Photoelektronenspektren hervorruft. Die minimalen Unterschiede im Bereich der d-Bandemission z.B. können nur mit Hilfe von Differenzspektren erkannt werden, in denen sich jedoch auch meßtechnische Effekte niederschlagen. Hierzu rechnen mögliche Intensitätsschwankungen der anregenden He-Strahlung, Instabilitäten in der Registrierelektronik oder verschiedene Justierung der Probe bei der Aufnahme der einzelnen Spektren. Insofern sollten die Ergebnisse bezüglich der d-Bandemission nicht quantitativ verstanden werden. Festzuhalten ist aber, daß im Unterschied zu den Verhältnissen bei der Adsorption von Kohlenmonoxid (s. 5.2.) im Fall des Wasserstoffs keine Stauchung des d-Bands zu beobachten ist.

Weiterhin zeigt ein Vergleich der Literaturarbeiten, daß mit UPS die verschiedenen Strukturen von Substratoberflächen nicht zu erkennen sind. Demzufolge werden auch in den eigenen Arbeiten stets identische Spektren für die Filme erhalten, gleichgültig, ob sie auf metallischen (V 2A-Stahl) oder beglasten Trägern kondensiert worden waren.

Im anschließenden Abschnitt 5.1.2. sollen nach einer kurzen, allgemeinen Erörterung der Interpretation von Differenzspektren die eigenen, am Adsorptionssystem Fe/H_2 gefundenen Ergebnisse mit den aus anderen Meßmethoden resultierenden Aussagen verglichen werden.

5.1.2. Interpretation der Spektren, Vergleich mit anderen Meßmethoden

Wie in Abschnitt 2.1.2.1. bereits angesprochen, werden mit UPS die Elektronenzustandsdichten von Chemisorptionskomplexen er-

halten. Durch die Ankopplung der Adsorbatniveaus an das Festkörperkontinuum (vgl. Abb. 2) treten, in Übereinstimmung mit chemisorptionstheoretischen Berechnungen (125), in den Photoelektronenspektren breite, dem Adsorbat zuzuordnende Banden auf. Die mit der Verbindungsbildung einhergehende Umverteilung der Adsorbat- und Substratelektronen äußert sich in den Differenzspektren in Form von positiven und negativen Peaks. In dem bereits zitierten Übersichtsartikel von Bradshaw et al. (28) wird jedoch auf die tatsächlich komplexeren Verhältnisse eingegangen, die bei der Interpretation von Differenzspektren berücksichtigt werden müssen. So kann die Strukturierung von Adsorbatresonanzen u.a. nicht nur durch die Photoemission aus verschiedenen Orbitalen desselben Adsorbats (z.B. CO) hervorgerufen werden, sondern sie kann auch durch unterschiedliche Adsorptionszustände bedingt sein (z.B. $\text{W} (100)/\text{O}$). Auch die bei Adsorption i.a. zu beobachtende d-Bandstauchung kann nicht nur durch eine Elektronenumverteilung wie z.B. der Entleerung von Oberflächenzuständen bei der Bildung des Chemisorptionskomplexes erklärt werden, sondern sie beinhaltet auch eine generelle Dämpfung der Emission von Substratelektronen durch die vorhandene Adsorbatschicht. Die von den Adatteilchen herriührende Dipolschicht an der Probenoberfläche bewirkt zudem neue Austrittsbedingungen für die Photoelektronen, mit der u.a. möglichen Konsequenz, daß sich für die Emission aus der Oberfläche ein neuer Anteil an der Gesamtemission ergibt.

Die oben angegebene, keinesfalls vollständige Auflistung der Interpretationsprobleme, die im Zusammenhang mit der Photoemission aus adsorbatbedeckten Oberflächen gegeben sind, zeigt, daß quantitative Aussagen über die Elektronenverteilung in Chemisorptionskomplexen nur begrenzt möglich sind. Unbeschadet von dieser Einschränkung kann jedoch für die in Abb. 23 wiedergegebenen He II-Spektren des Adsorptionssystems Fe/H_2 festgestellt werden, daß - in Analogie zu den Verhältnissen bei Ni/H_2 (117) - die bei $\epsilon_{\text{B}}^{\text{f}} = 5,5$ eV auftretende Bande durch die Kopplung des H1s-Orbitals an das Metallkontinuum hervorgerufen wird, der Wasserstoff also atomar gebunden ist.

In den eigenen Spektren konnte innerhalb der Meßgenauigkeit keine Peakverschiebung mit zunehmender Belegung gefunden werden. Ein derartiger Effekt wäre, wie weiter oben bereits angedeutet, ein Hinweis auf unterschiedliche Adsorptionszustände oder auch auf Wechselwirkungen innerhalb der Adsorbatschicht, wie sie mit anderen Meßmethoden jedoch gefunden werden:

Wedler et al. (126) ermittelten an vergleichbaren Eisenfilmen mit kalorimetrischen Messungen einen deutlich stufenförmig verlaufenden Zusammenhang zwischen der Adsorptionswärme q und der normierten Belegung n/n_{Rmax} (n_{Rmax} bedeutet die adsorbierte Teilchenzahl bei der maximalen Änderung des Schichtwiderstandes R . Demnach ist die Monoschicht bei $n/n_{Rmax} \approx 2$ erreicht). Im Bereich I der in Abb. 24 wiedergegebenen Kurve beträgt die Adsorptionswärme q bei einer Meßtemperatur $T = 273$ K 98 kJ/mol.

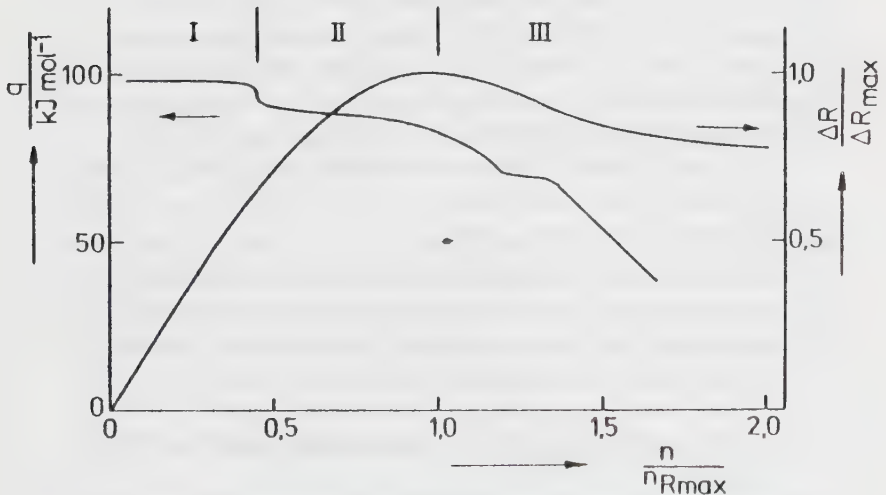


Abb. 24: Belegungsabhängigkeit von Adsorptionswärme q und relativer Widerstandsänderung $\Delta R / \Delta R_{max}$ bei der Adsorption von Wasserstoff (126)

Bei einer Belegung $n/n_{Rmax} = 0,45$ fallen die q -Werte steil um ca. 10 kJ/mol ab und verringern sich weiterhin mit steigender Belegung (Bereich II), bis bei $n/n_{Rmax} = 1$ im Kurvenverlauf ein weiterer Knick erscheint. Die gleichzeitig vermessene relative Änderung $\Delta R/\Delta R_{max}$ des Schichtwiderstandes zeigt bei den gleichen Belegungswerten ebenfalls markante Änderungen.

Diese Untersuchungen wurden auch bei einer Meßtemperatur $T = 77$ K durchgeführt. Auch in diesem Fall traten die gleichen Charakteristika in den Kurvenverläufen für die Adsorptionswärmen und - sogar noch ausgeprägter als bei 273 K - für die Schichtwiderstände auf.

Die Autoren interpretieren ihre Meßergebnisse folgendermaßen: In den Bereichen I und II, wo eine Zunahme des Widerstandes zu beobachten ist, liegt der Wasserstoff in einem als β_2 bezeichneten Adsorptionszustand vor, während für Belegung $n/n_{Rmax} \geq 1$ ein anderer Zustand, β_1 genannt, eingenommen wird, der durch eine Abnahme des Widerstandes charakterisiert ist (Bereich III). Diese Deutung wird auch durch thermische Desorptionsspektren bekräftigt (127), in denen nur zwei Desorptionspeaks (β_1 : $T_{Des} \approx 350$ K, β_2 : $T_{Des} \approx 430$ K) gefunden werden. In dem betrachteten Adsorptionssystem werden als Ursache für die Belegungsabhängigkeit der Adsorptionswärme im Bereich III (β_1 -Zustand) laterale Wechselwirkungen zwischen den Adsorbatmolekülen angenommen, während für den in der β_2 -Phase stattfindenden Übergang von I nach II auch eine Adsorption an verschiedenen indizierten Flächen verantwortlich gemacht werden kann (128).

Abschließend muß festgestellt werden, daß im Fall des Adsorptionssystems Fe/H_2 mit UPS zwar keine verschiedenen Adsorptionszustände nachzuweisen sind, andererseits aber unmittelbar die dissoziative Adsorption des Wasserstoffs zu erkennen ist.

5.2. Das Adsorptionssystem Fe/CO , Untersuchungen mit UPS und XPS

Verschiedene Arbeitsgruppen veröffentlichten bereits UV-photo-

elektronenspektroskopische Messungen, die sich mit der Adsorption von Kohlenmonoxid sowohl an Einkristallen (96, 101, 129) als auch an polykristallinen Proben (109, 122) befassen. Die von Kishi und Roberts (109) durchgeführten UPS- und XPS-Untersuchungen eignen sich für einen Vergleich mit der eigenen Arbeit besonders gut, da diese Autoren ähnlich hergestellte Aufdampffilme verwendeten. Auf die hierzu andersartige Präparations-technik von Yu et al. (122) ist bereits in Abschnitt 5.1.1. eingegangen worden. Brundie schließlich erzeugte mittels Ar-Ionenbeschuß auf Einkristallen polykristalline Oberflächen, die er mit XPS auch quantitativ analysierte. Die angegebenen θ - Werte sind durch Rechnung oder den Vergleich mit Sauerstoffadsorptionsmessungen ($\text{Fe}(100)/\text{O}_2$) erhalten worden, jedoch nicht, wie in der vorliegenden Arbeit, durch unmittelbare Eichung der Röntgensignalfächen gegen definierte CO- Zugaben (s. 4.3.).

Übereinstimmend stellen alle zitierten Autoren fest, daß das Adsorptionsverhalten von Kohlenmonoxid an Eisenoberflächen stark temperaturabhängig ist. Während bei tiefen Temperaturen ($T < 273$ K) molekulare Adsorption gefunden wird, ist bei höheren Temperaturen dissoziative Adsorption zu beobachten. Mit der Tatsache der langsamen Zersetzung des adsorbierten Kohlenmonoxids bei Raumtemperatur ist ein Hinweis auf eine kinetische Kontrolle des Dissoziationsvorganges gegeben.

Auch in diesem Abschnitt werden zunächst die eigenen Ergebnisse hinsichtlich des Chemisorptionsverhaltens von Kohlenmonoxid an Eisen vorgestellt und anschließend mit Literaturarbeiten verglichen. In der folgenden Diskussion wird dann wieder Bezug genommen auf die Resultate, die von anderen Meßverfahren herrühren.

5.2.1. Adsorption von Kohlenmonoxid bei 295 K

In Abb. 25 a ist das Photoelektronenspektrum (He I) eines Eisen-



Abb. 25: He I-Spektren eines Eisenaufdampf-filmes

(a) unbelegter Film (b) CO-belegter Film (gesättigt)

(c) Differenzspektrum: (b) - (a) - - - Nulllinie

aufdampffilmes gezeigt, der bei 295 K auf einem flammenpolierten Glasträger kondensiert worden war. In einem etwa 5 eV breiten Bereich unmittelbar unterhalb der Fermi-Energie gibt das Spektrum die Zustandsdichte des Fe-d-Bands wieder. Der Vergleich mit dem He II-Spektrum der Abb. 23 a vermittelt ein Bild von dem Einfluß unterschiedlicher Primärenergien auf die erhaltenen Energieverteilungskurven der Photoelektronen. Während im He I-Spektrum deutlich eine Struktur in der d-Bandemission bei ca. 3 eV zu sehen ist, tritt im He II-Spektrum an dieser Stelle nur eine Schulter auf. Diese Unterschiede sind, entsprechend den in Abschnitt 2.1.2.1. gemachten Ausführungen, bedingt durch die Modulation des Matrixelementes mit der verwendeten Primärenergie und durch die Variation der Zahl $N(E_f)$ der Endzustände, in denen sich das System nach der Anregung befindet.

Zu höheren Bindungsenergien hin nimmt die Intensität der Photoströme wegen der Emission von Sekundärelektronen stark zu und geht abrupt bei einer durch die Probenaustrittsarbeit ϕ_s (s. Abb. 2) vorgegebenen Energie auf Null zurück. Da nicht nur in der Probe sondern auch am Analysatoreingang Sekundärelektronen erzeugt werden, entsteht eine Doppelkaskade, die in Abb. 25 b (CO-bedeckter Film) deutlicher als im Fall des reinen Substrats (Abb. 25 a) zu erkennen ist. Infolge der Zunahme der Probenaustrittsarbeit ϕ_s nach einer Belegung des Film mit Kohlenmonoxid nämlich, ergeben sich merklich unterschiedliche Schwellwerte in den Energien für die Photoemission vom Analysatoreintrittsspalt bzw. von der Probe ($\phi_s \neq \phi_{sp}$).

Die bei einer Adsorption von Kohlenmonoxid auftretenden charakteristischen Änderungen in den Photoelektronenspektren der reinen Probe sind in dem Differenzspektrum Abb. 25 c wegen der Eliminierung des Untergrunds am besten zu verfolgen. Neben einer verringerten Emission aus dem d-Band des Eisens, die auf eine Beteiligung der Valenzelektronen des Substrats an der Chemisorptionsbindung hinweist, tauchen oberhalb der Nulllinie drei Banden bei Bindungsenergien von 5,5 eV, 7,5 eV und 10,7 eV auf.

Die Resonanz bei 5,5 eV, die auch schon im Spektrum des reinen Film (Abb. 25 a) vorhanden war, ist atomar gebundenem Sauerstoff zuzuordnen (s. 5.1.). Die Existenz dieser Bande auch im Differenzspektrum kann in zweierlei Weise erklärt werden; Entweder wurde der Sauerstoff durch Dissoziation von adsorbiertem Kohlenmonoxid erzeugt oder ist im Verlauf der CO-Zugaben durch zusätzliche Adsorption aus dem Restgas auf den Film gelangt.

In den Arbeiten von Kishi und Roberts (109) sowie Yu et al. (122) war nachgewiesen worden, daß Kohlenmonoxid bei Raumtemperatur anfänglich ($\theta < 1$) nur dissoziativ adsorbiert wird, womit das Auftauchen von Sauerstoff erklärt wäre. Dieser Sachverhalt wurde auch in den eigenen Untersuchungen gefunden, die in Abb. 26 zusammengestellt sind:

In der Spektrensequenz sind nur für vier von insgesamt sieben durchgeführten Belegungen (Brutto-CO-Gasangebote: 0,2 L; 0,9 L; 1,3 L; 2,2 L; 4,1 L; 17 L; 600 L) die dazugehörenden He II-Spektren wiedergegeben, da nur in diesen Fällen neue Merkmale im Vergleich zu den vorher herrschenden Verhältnissen auftraten. Im untersten Teildiagramm (0 L) ist das Spektrum des Fe-Films gezeigt, das eine Vorbelegung der Probe mit Sauerstoff erkennen läßt. Mit den ersten beiden Gaszugaben (0,2 L und 0,9 L) bildet sich auf der höherenergetischen Seite der Sauerstoffresonanz bei 7,5 eV eine Schulter aus, die mit den weiteren Gaszugaben ständig zunimmt.

In der Anfangsphase jedoch ist hauptsächlich ein Zuwachs des Sauerstoffsignals (5,5 eV) zu beobachten, wobei bemerkt werden muß, daß quantitative Angaben auf Grund der Überlappung mit der 7,5 eV-Resonanz problematisch sind. Eine zweite CO-Bande bei 10,7 eV ist erstmalig nach der dritten Gaszugabe (1,3 L) zu beobachten. Sie gewinnt mit zunehmendem CO-Angebot an Intensität, wie dies auch bei der zuerst betrachteten CO-Bande (7,5 eV) der Fall war. Im obersten Spektrum (600 L) schließlich ist letztere intensiver als das Sauerstoffsignal.

Im Zusammenhang mit den He II-Spektren der Abb. 26 ist noch auf zwei Tatsachen hinzuweisen:

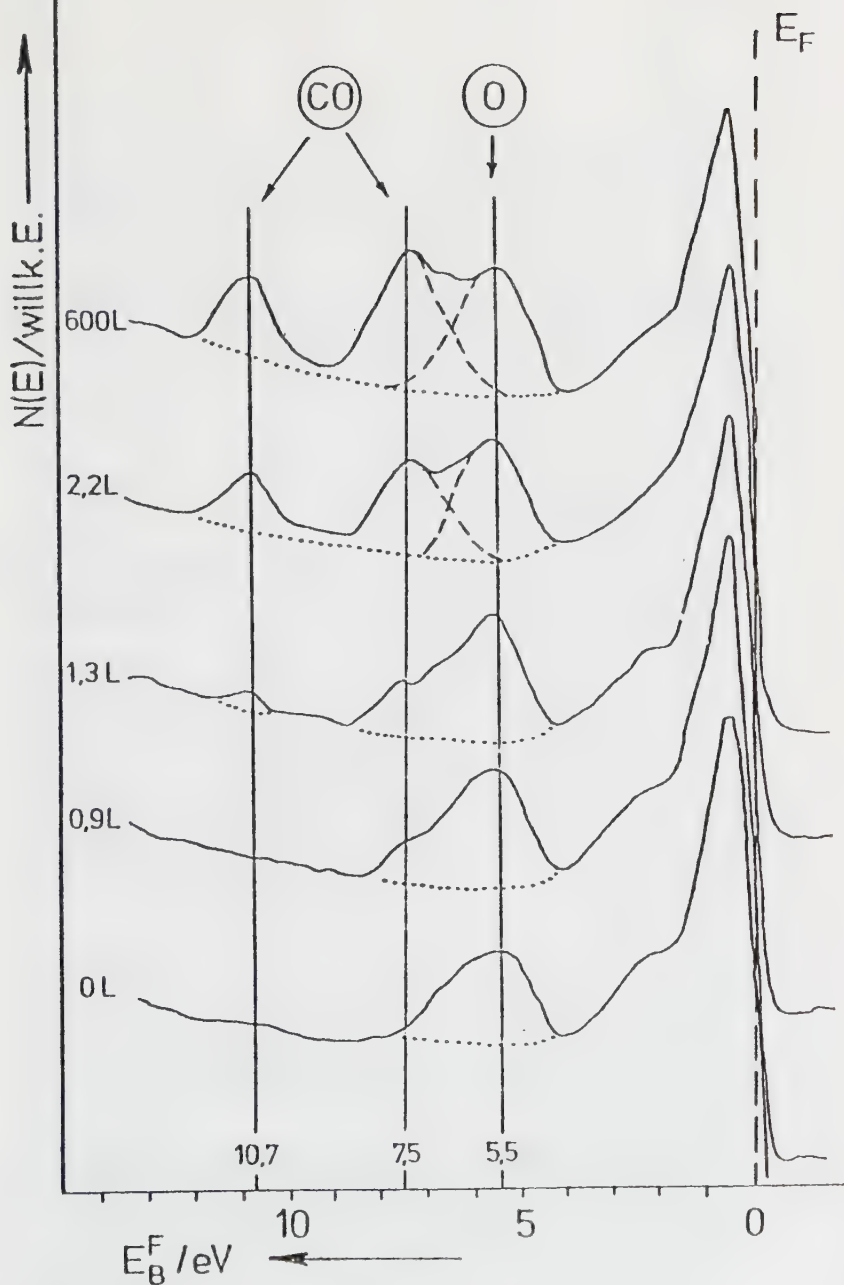


Abb. 26: He II-Photoelektronenspektren eines bei Raumtemperatur mit CO belegten Fe-Aufdampffilms (...:prinzipieller Untergrund-
 des Fe-Aufdampffilms bei 0,2 L/M²)

Wie im Fall der Adsorption von Wasserstoff sind auch für Kohlenmonoxid keine Änderungen in den Peaklagen mit steigendem Bedeckungsgrad zu beobachten. Hiervon wird noch in der anschließenden Diskussion (s. 5.2.3.) die Rede sein. Ferner ist bei einem Vergleich mit den He I-Spektren der Abb. 25 festzustellen, daß zwar die Peaklagen, nicht aber die Peakintensitäten von der verwendeten Primärenergie unabhängig sind. Offensichtlich nimmt der Ionisierungsquerschnitt für das höherenergetische CO-Signal (10,7 eV) bei He II-Strahlung (40,8 eV) größere Werte an als bei He I (20,2 eV).

5.2.2. Adsorption von Kohlenmonoxid bei 77 K, Temperaturerhöhung, Belegungsabhängigkeit

Zur weiteren Charakterisierung des Adsorptionsverhaltens von Kohlenmonoxid auf Eisen wurden Messungen bei einer Adsorptionstemperatur von 77 K durchgeführt.

In Abb. 27 sind die He II-Spektren eines unbelegten (Teildiagr. a) und des mit CO gesättigten Films (Teildiagr. b) zu sehen. Im Differenzspektrum (Teildiagr. c) tritt im Gegensatz zur Adsorption bei 293 K (s. Abb. 25) keine Sauerstoffbande mehr auf. Die beiden CO-Resonanzen (7,5 eV, 10,7 eV) sind intensitätsstark, die Emission aus dem d-Band ist wie im Fall der Adsorption bei 295 K erheblich reduziert. Offenbar wird Kohlenmonoxid bei 77 K ausschließlich molekular adsorbiert.

Von besonderem Interesse ist die Untersuchung des Temperaturverhaltens der adsorbierten Phase. Aus diesem Grund wurde die Temperatur der Probe in zwei Schritten (273 K, 423 K) erhöht, und es wurden He II-Photoelektronenspektren aufgenommen, die in Abb. 28 wiedergegeben sind.

Im obersten Bild ((a)) ist nochmals das aus Abb. 27 b schon bekannte Spektrum des bei 77 K mit CO beladenen Eisenfilms gezeigt. Die Auswirkungen eines kurzfristigen Hochheizens der Probe auf 273 K äußert sich deutlich im Spektrum (s. Abb. 28 b). Das Einsetzen der

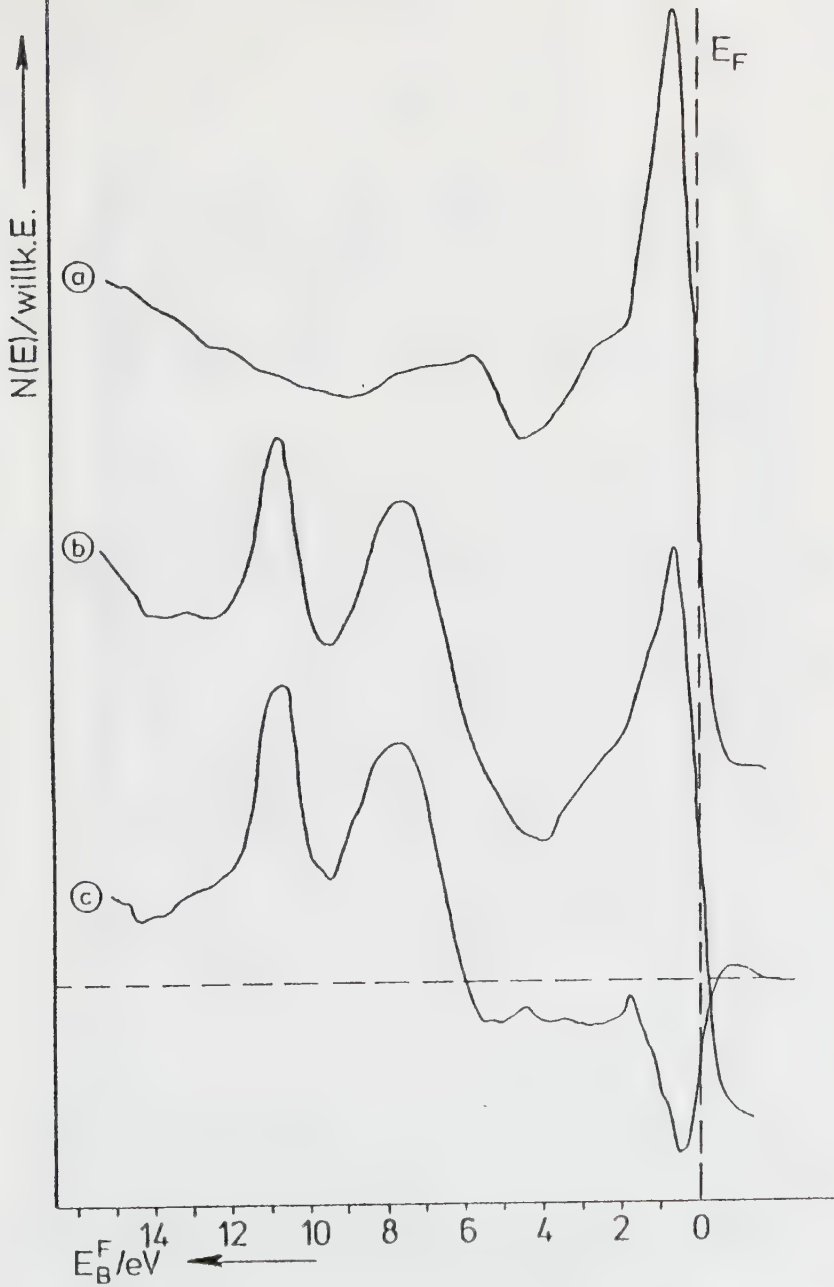


Abb. 27: Photoelektronenspektrum (He II) eines Fe-Aufdampffilms

(e) Fe-Film, $T = 77\text{ K}$ (d) CO-belegter Film (77K)

(c) Differenzspektrum (b) - (a)

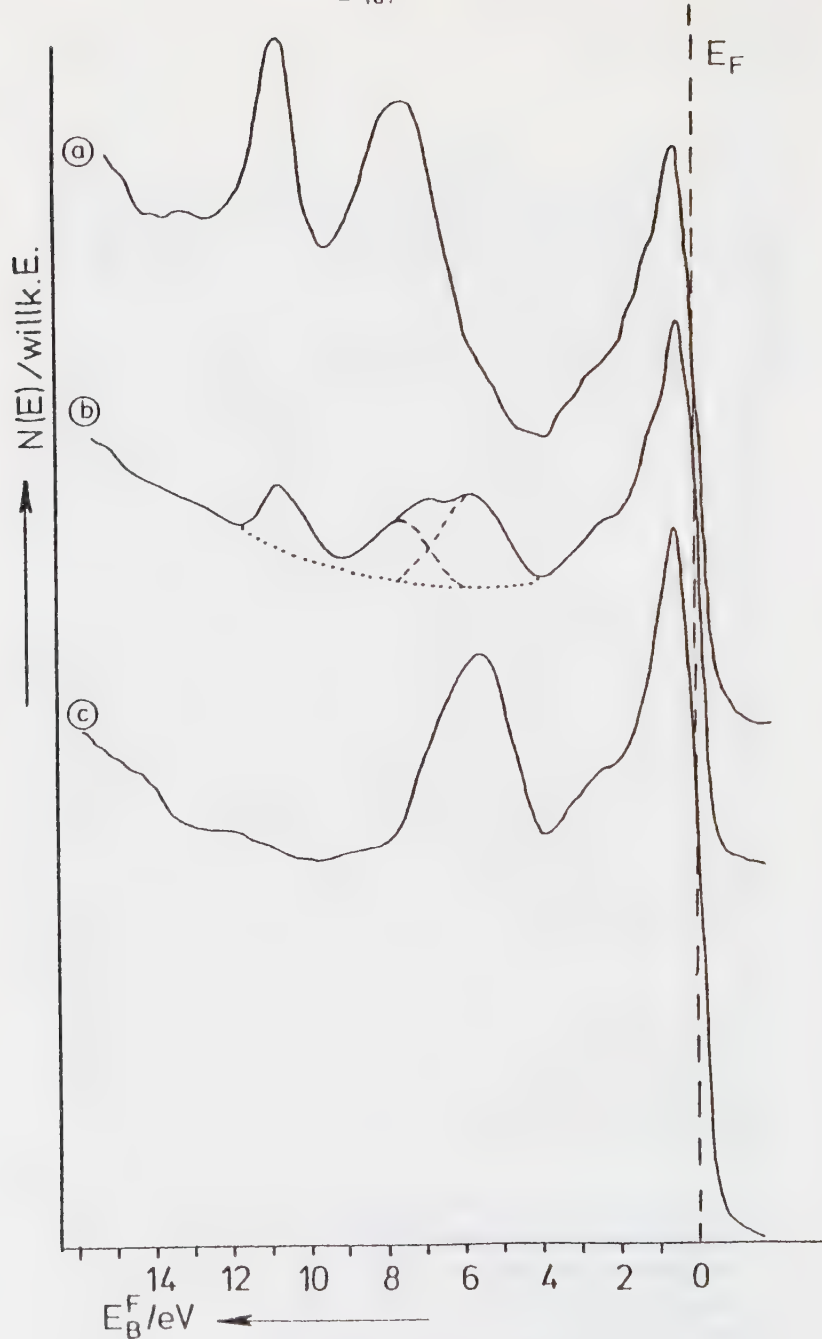


Abb.28: He II-Photoelektronenspektren eines bei 77 K mit CO beladenen Fe-Aufdampffilms: (a) Meßtemperatur 77 K
 (b) Meßtemperatur 77 K nach zwischenzeitlicher Erwär-

Dissoziation des Kohlenmonoxids ist an dem Auftreten der Sauerstoffresonanz bei 5,5 eV unmittelbar zu erkennen.

Abb. 28 c zeigt das Spektrum der Probe, wie es bei einer Temperatur von 423 K erhalten wird. Molekulares Kohlenmonoxid liegt auf dem Film nicht mehr vor, da nur noch die Sauerstoffbande bei 5,5 eV zu registrieren ist. (Bezüglich des Verbleibs von Kohlenstoff siehe 5.2.3.)

In Abschnitt 2.1.2.2. war darauf hingewiesen worden, daß verschiedene Bindungszustände eines Elements sich in den Röntgenphotoelektronenspektren in Form von chemischen Verschiebungen äußern. Demnach sollte mit XPS die molekulare Adsorption des Kohlenmonoxids von einer dissoziativen unterscheidbar sein. Zur weiteren Untersuchung des Adsorptionsverhaltens von Kohlenmonoxid auf Eisen wurden daher im Verlauf der oben geschilderten Temperaturerhöhung der Probe neben den in Abb. 28 bereits gezeigten UP-Spektren auch Röntgenphotoelektronenspektren aufgenommen (Aufnahmedaten: vgl. Text zu Abb. 31, 32). Die registrierten C1s- und O1s-Signale sind den Abbildungen 29 und 30 zu entnehmen. Im Teildiagramm a) ist jeweils die Vorbelegung am Kohlenstoff bzw. Sauerstoff wiedergegeben. Die Adsorption von Kohlenmonoxid bei 77 K (s. Teildiagr. b) ergibt einen deutlichen Zuwachs für jeweils eine der Signalkomponenten, die in den Diagrammen mit ① gekennzeichnet sind. Es werden die folgenden Peaklagen gefunden:

$$\textcircled{1} \quad \text{C1s: } E_B^F = 285,3 \text{ eV} \qquad \text{O1s: } E_B^F = 531,2 \text{ eV}$$

Als interner Standard für die angegebenen Bindungswerte wurde das O1s-Signal von Kontaminanten herangezogen, dessen Bindungsenergie $E_B^F = 530,1 \text{ eV}$ beträgt, wie eine von Kishi und Roberts durchgeführte Eichung eines ähnlichen Spektrometers gegen das $\text{Au}(4f_{7/2})$ -Niveau ergab (109). Auch die Zuordnung der Röntgensignale ist von diesen Autoren bereits hinreichend diskutiert worden. In Abschnitt 5.2.3. wird hierauf noch eingegangen werden. Die nur schematisch zu

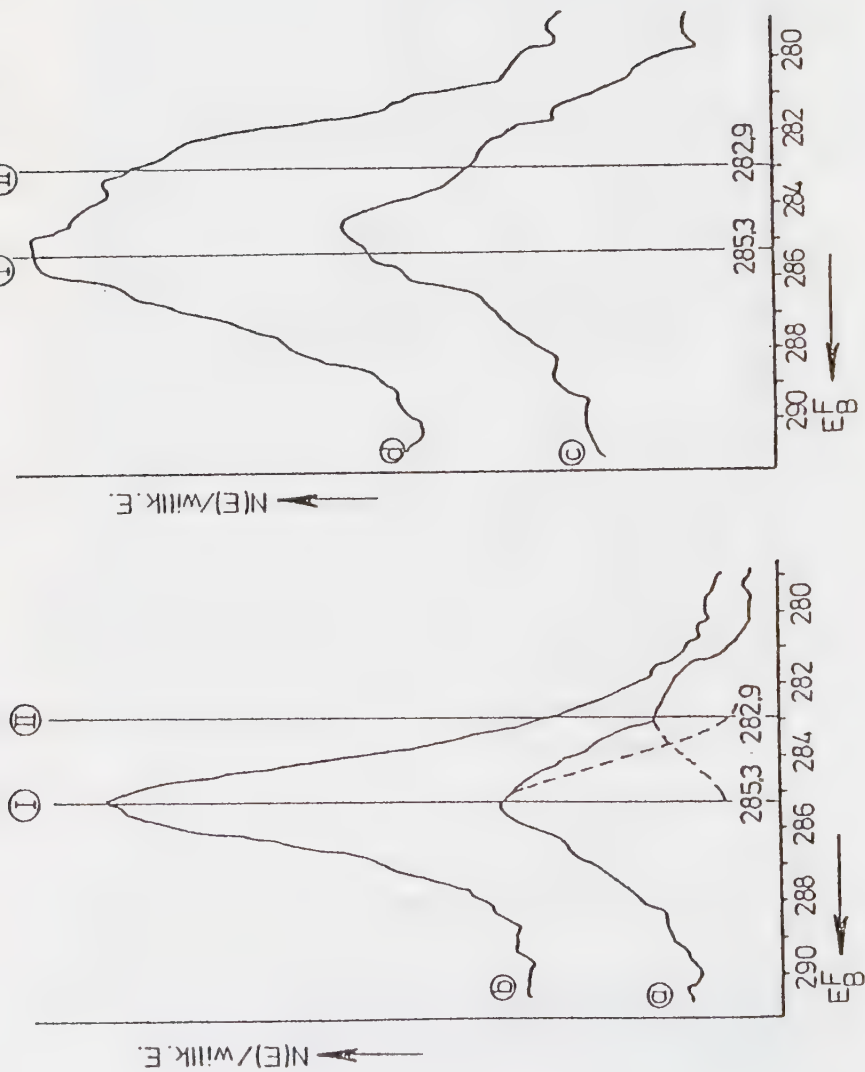


Abb. 29: C1s - Röntgenphotoelektronenspektren:
 Fe-Film, Meßtemperatur 77 K
 (a) CO-gesättigter Film (77 K)

(c) Meßtemperatur 77 K nach zwischenzeitlicher Erwärmung auf 273 K
 (d) Meßtemperatur 423 K

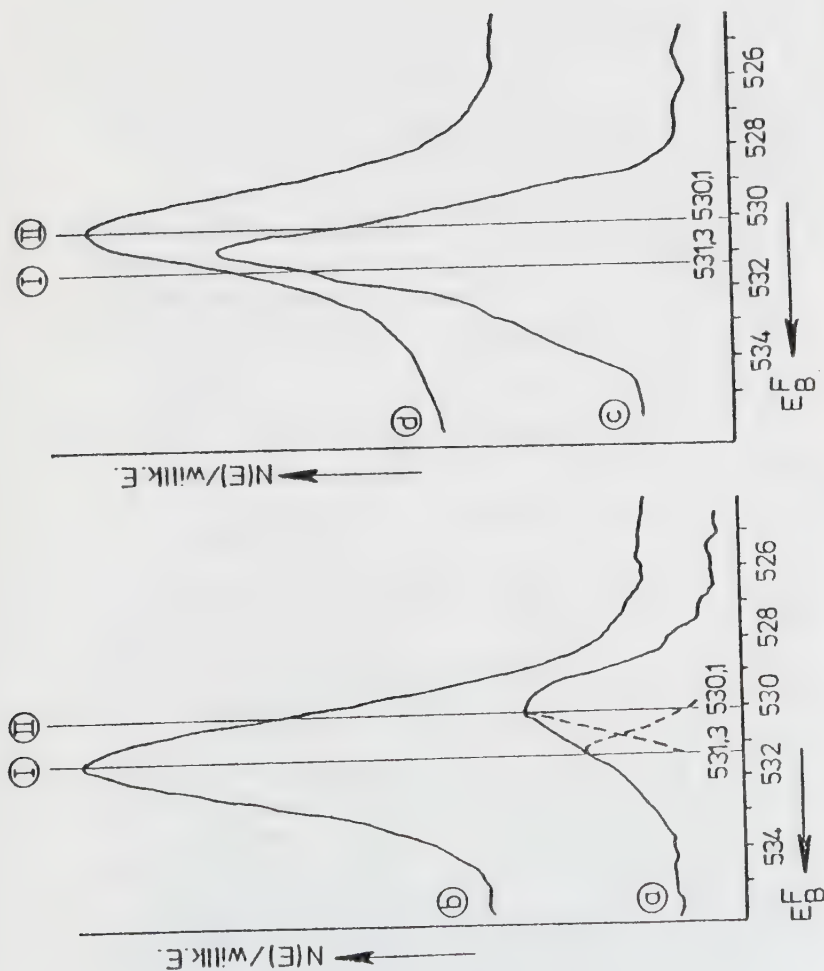


Abb. 30: O1s - Röntgenphotoelektronenspektren:
 Fe-film, Meßtemperatur 77 K (a)
 CO-gesättigter Film (77 K) (b)
 Meßtemperatur 77 K nach zwischenzeitlicher Erwärmung auf 273 K (c)
 Meßtemperatur 423 K (d)

verstehende Entfaltung der asymmetrischen Signale (Teildiagr. a) soll die gleichzeitige Anwesenheit von molekular und dissoziativ gebundenem Kohlenmonoxid verdeutlichen.

Eine Erwärmung der Probe auf 273 K führt zu einer Dissoziation des adsorbierten Kohlenmonoxids, die sich in den UP-Spektren (s. Abb. 28 b) in dem Auftauchen der Sauerstoff-Bande geäußert hatte. Auch im XP-Spektrum (Teildiagr. c) sind ähnlich drastische Veränderungen zu beobachten. Die Peakmaxima des O1s- und C1s-Signals wandern zu kleineren Bindungsenergien, wobei die gleichzeitig zu verzeichnende Asymmetrie in den Peakprofilen auf eine Überlagerung zweier Signale hinweist.

Daß dies tatsächlich der Fall ist, zeigt eine nochmalige Erhöhung der Probentemperatur auf 423 K (Teildiagr. d). Für das Sauerstoffsignal wird nun eine gleichmäßige, nahezu symmetrische Peakform erhalten, während beim Kohlenstoff-Peak eine Schulter, die bereits im Spektrum c) der Abb. 29 erkennbar war, noch deutlicher hervortritt (s. Abb. 29 d). Für die jetzt auf dem Eisenfilm atomar gebunden vorliegenden Elemente C und O erhält man die Bindungsenergien:

$$(11) \quad \begin{array}{ll} \text{C1s: } E_B^F = 282,9 \text{ eV} & \text{O1s: } E_B^F = 530,1 \text{ eV} \end{array}$$

Die oben angegebenen Peaklagen der C1s- und O1s-Signale in Abhängigkeit vom Bindungszustand der betreffenden Elemente wurden auch in einem weiteren Experiment gefunden, dessen Ergebnisse in den Abbildungen 31 und 32 dargestellt sind (vgl. Teildiagramme 31 f und Abb. 32 f).

Die Zielsetzung dieses Versuchs war jedoch primär eine andere: Im Zusammenhang mit der Besprechung der in Abb. 26 gezeigten He II-Spektren eines Eisenfilms, der mit unterschiedlichen CO-Mengen bei Raumtemperatur beladen worden war, ist darauf hingewiesen worden, daß eine Belegungsabhängigkeit der Peaklagen nicht zu beobachten war. Es war daher interessant, diese Untersuchungen auch mittels der Röntgenphotoelektronenspektroskopie durchzuführen, die zudem quantitative Angaben über Bele-

gungen ermöglicht. Die hierfür notwendige Eichung der XP-Signale war bereits in Abschnitt 4.3. beschrieben worden.

Die in Abb. 31 und 32 gezeigten Spektren wurden mit $\text{AlK}\alpha$ -Strahlung (15 kV, 20 mA) erhalten, die Paßenergie des Analysators betrug 100 eV, die Schlitzbreite 2 mm. Mit Ausnahme des Fe-M_{11} -Signals ($E_B^F = 88,7$ eV), das aus Normierungsgründen (s. 4.3.) mitregistriert wurde, wurden die Photoelektronenspektren – wie es auch bei UP-Spektren der Fall war (s. Tab. 6) – in den Mittelwertrechner eingelesen. Die Netto-Belegungen ($\text{ads.CO-Moleküle/cm}^2$) wurden durch Mittelwertbildung aus den beiden Belegungswerten errechnet, die sich aus den planimetrisch bestimmten Peakflächen des C1s - und O1s -Signals beim Vergleich mit den jeweiligen Flächenwerten für die Monoschicht (s. 4.3.) ergeben hatten, und belaufen sich im einzelnen auf:

- (a) : $2,2 \cdot 10^{14}$ (– – Vorbelegungen: $1,2 \cdot 10^{14}$ (0), $3,4 \cdot 10^{14}$ (C))
 (b) : $2,4 \cdot 10^{14}$, (c) : $4,4 \cdot 10^{14}$, (d) : $8,0 \cdot 10^{14}$,
 (e) : $12,0 \cdot 10^{14}$ ads. CO-Moleküle/ cm^2

Da die Spektren (f) bei einer wesentlich höheren Temperatur ($T = 373$ K) als die Übrigen aufgenommen wurden, wird auf Belegungsangaben verzichtet.

Die langgestrichelte Linie in den Teildigrammen (f) stellt den für die planimetrische Bestimmung der Peakflächen angenommenen Untergrundverlauf dar.

Die Betrachtung der Abbildungen 31 und 32 (a) – (d) ergibt, daß die Signallagen wie bei den UP-Spektren unabhängig von der Belegung sind. In Übereinstimmung mit Abb. 29 und 30 werden für molekular gebundenes CO die Bindungsenergien $E_B^E(\text{C1s}) = 285,3$ eV und $E_B^F(\text{O1s}) = 531,2$ eV gefunden. Lediglich im Fall der fünften Gaszugabe ((e)) erfolgt eine Peakverschiebung um ca. 0,3 eV zu höheren Bindungsenergien. Ähnliche Verschiebungen wurden von Fuggle und Menzel (120) im Adsorptionssystem Ru/CO festgestellt und können u.a. durch Geometrieänderungen in der adsorbierten Phase verursacht werden, die auf Wechselwirkungen zwischen den Adsorbatmolekülen zurückzuführen sind.

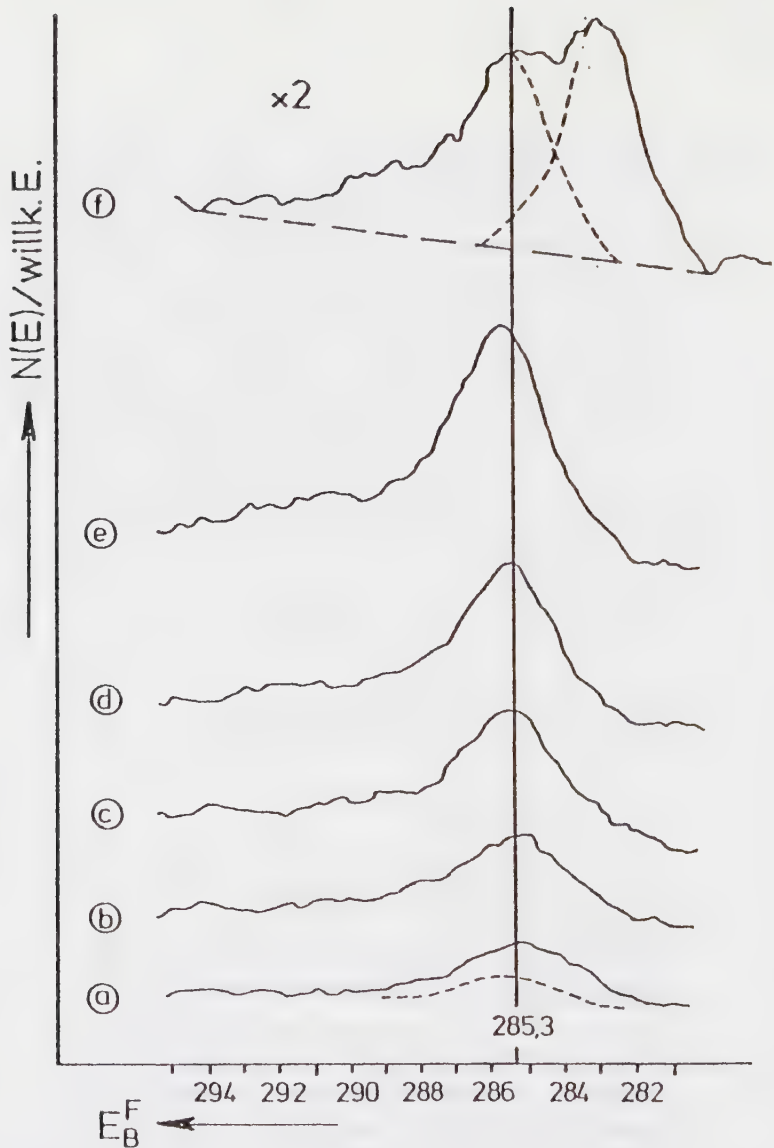


Abb. 31: C_{1s} -Röntgenphotoelektronenspektren (AlK_{α}) eines bei 77 K mit unterschiedlichen CO-Mengen beladenen Fe-Films (nähere Erläuterung s. Text) Meßtemperatur (a) bis (e) : 77 K (f) : 373 K (Empfindlichkeit x2)

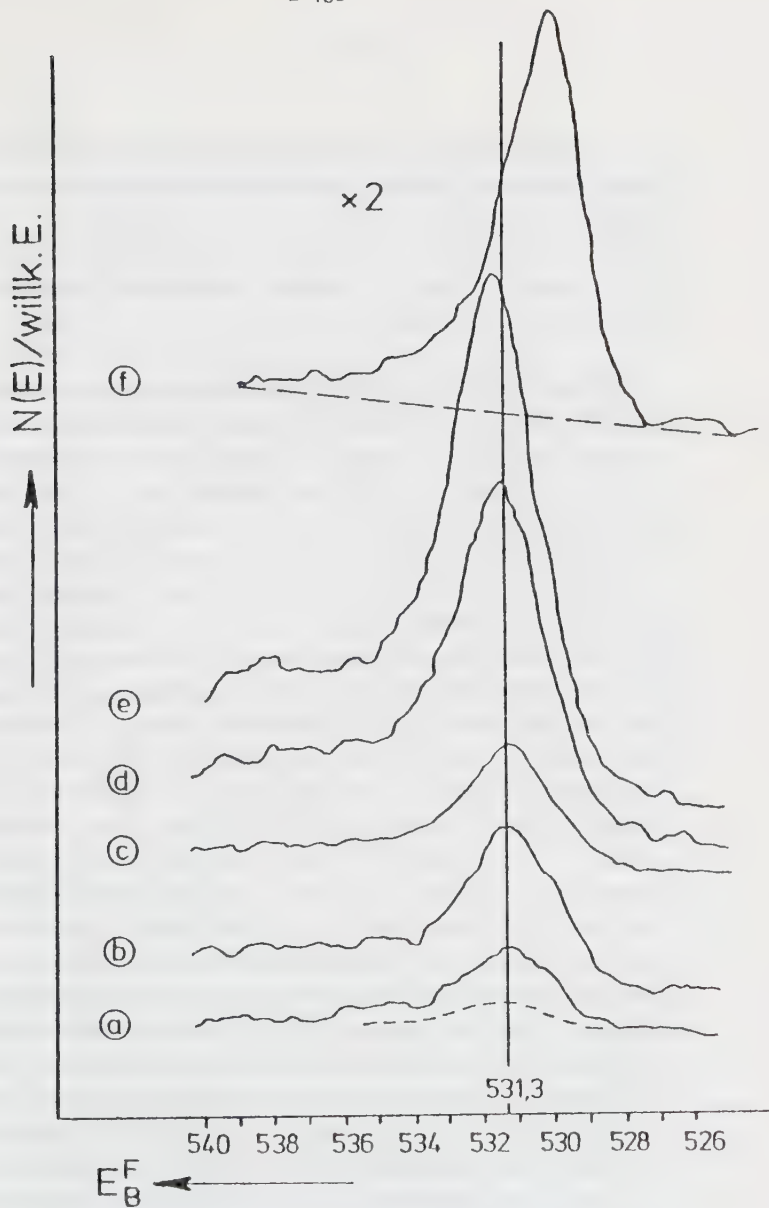


Abb. 32: 01s-Röntgenphotoelektronenspektren (AlK_{α}) eines bei 77 K mit unterschiedlichen CO-Mengen beladenen Fe-Films (nähere Erläuterung s. Text) Meßtemperatur (a) bis (e) : 77 K (f) : 373 K (Empfindlichkeit x2)

Im nächsten Abschnitt sollen die oben benannten photoelektronenspektroskopischen Meßergebnisse interpretiert und mit Literaturarbeiten verglichen werden.

5.2.3. Interpretation der Spektren, Vergleich mit anderen Arbeiten aus der Literatur

In Übereinstimmung zu den UV-photoelektronenspektroskopischen Arbeiten von Yu et al. (122) und Kishi und Roberts (109) werden in den eigenen Untersuchungen im Fall einer Adsorption von Kohlenmonoxid auf Eisen bei tiefen Temperaturen (s. Abb. 27', $T = 77\text{ K}$) zwei Signale erhalten, die bei 7,5 eV und 10,7 eV liegen. Da die Zuordnung dieser Signale in der Literatur ausführlich diskutiert wird (130), genügt an dieser Stelle ein kurzer Hinweis zur Erläuterung des Sachverhalts:

Im Gasphasenspektrum des Kohlenmonoxids werden entsprechend den Molekülorbitalen 5σ , 1π , 4σ auch drei Banden gefunden, während bei adsorbiertem CO nur zwei auftreten. Infolge der eingegangenen Chemisorptionsbindung (s. weiter unten) ist nämlich hauptsächlich die Energie des 5σ -Orbitals gesenkt worden, so daß es zu einer Überlagerung der Emissionen aus dem 5σ - und dem 1π -Orbital kommt. In den UP-Spektren für molekular adsorbiertes CO treten daher typischerweise zwei Resonanzen auf, die nahezu unabhängig von der Art des Metallsubstrats bei Energien um 8 eV (5σ , 1π) und 11 eV (4σ) unterhalb der Fermi-Kante liegen.

Für die Richtigkeit der genannten Peak-Zuordnung sprechen außer der oben beschriebenen Korrelation mit dem Gasphasenspektrum noch weitere Fakten (131, 132):

In diesem Zusammenhang sind vor allem Untersuchungen mit winkelaufgelöster UV-Photoelektronenspektroskopie und mit Synchrotronstrahlung zu nennen, mit denen der direkte Nachweis gelang, daß die 8 eV-Bande tatsächlich durch Überlagerung der Emission aus dem 5σ - und 1π -Orbital zustande kommt. Auch die theoretische Ermittlung von Orbitalenergien mit Hilfe verschiedener Rechenver-

fahren stützt eine in der angegebenen Weise vorgenommene Deutung der UP-Spektren. Schließlich muß noch auf die Ähnlichkeit der UP-Spektren von adsorbiertem CO mit denen der entsprechenden Metallcarbonyle verwiesen werden. Hierdurch wird nicht nur die getroffene Zuordnung der UP-Peaks untermauert, sondern es werden auch die Vorstellungen, die bezüglich der Chemisorptionsbindung des CO entwickelt wurden, bekräftigt.

In Analogie zu den Bindungsverhältnissen in Metallcarbonylen steht die CO-Molekel senkrecht auf der Oberfläche des Substrats, wobei das am Kohlenstoff sitzende 5σ -Orbital mit freien d-Orbitalen des Metalls eine σ -Bindung eingeht (133). Aufgrund der großen π -Akzeptoreigenschaften des CO erfolgt daneben Rückbindung, d.h. Ladungsverschiebung von besetzten d-Orbitalen des Metalls in das antibindende $2\pi^*$ -Orbital des Kohlenmonoxids.

Die Gültigkeit dieses Chemisorptionsmodells wurde beispielsweise durch die infrarot-spektroskopischen Untersuchungen von M. Primet et al. (134) aufgezeigt. Bei Adsorption von Lewis-Basen an einer mit CO teilbelegten Platinoberfläche erhielten die Autoren für die $\nu(\text{CO})$ -Schwingung eine Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen, die mit einer erhöhten Rückbindung in das antibindende $2\pi^*$ -Orbital bei Anwesenheit von Elektronendonatoren verstanden werden kann.

Dennoch zeigen quantitative Berechnungen von Adsorptionswärmen mit Hilfe dieses Chemisorptionsmodells, wie es vor allem auch von Grimley (135) für die Rechnung entwickelt wurde, außerordentlich schlechte Übereinstimmung mit experimentell bestimmten Wärmen, wenn in die Rechnung die aus der Korrelation mit Gasphasenspektren ermittelten Niveaushiftungen eingehen. Die Ursache hierfür liegt einmal darin, daß die beobachteten Energieverschiebungen der Adsorbat-Niveaus nicht allein auf Ladungsumverteilung, sondern u.a. auch auf Relaxationseffekte zurückzuführen sind (s. 2.1.2.2.). Hinzu kommt, daß selbst bei großen Unterschieden in den Adsorptionswärmen (z.B. $\text{Ni}/\text{CO}; q = 125 \text{ kJ/mol}$ und $\text{Cu}/\text{CO}; q = 63 \text{ kJ/mol}$) in Hinblick auf Peaklagen und -intensitäten praktisch

identische UP-Spektren erhalten werden (122).

Insoweit ist es auch verständlich, daß in der eigenen Arbeit mit UPS keine verschieden adsorbierten CO-Spezies gefunden werden konnten (s. Abb. 26). Zusätzlich muß berücksichtigt werden, daß an der Chemisorptionsbindung die Valenzelektronen des Substrates maßgeblich beteiligt sind. Dies ist in den aufgenommenen UP-Spektren (s. 5.2.1.) deutlich an der Stauchung des d-Bandes bei Adsorption von Kohlenmonoxid zu verfolgen. Eine quantitative Erfassung der verringerten Emission aus dem d-Band infolge der Rückbindung vom Metall zum Adsorbat ist aus naheliegenden Gründen praktisch unmöglich und kann daher nicht zur Berechnung von Adsorptionswärmen herangezogen werden. Günstiger liegen die Verhältnisse bei den chemischen Verschiebungen der Adsorbat-Kernniveausignale (132). Zwar wird kein linearer Zusammenhang zwischen Bindungsenergie und Adsorptionswärme für an verschiedenen Metallen adsorbiertes Kohlenmonoxid gefunden, jedoch nimmt die Bindungsenergie des O1s-Signals mit steigender Adsorptionswärme ab.

Dieser Sachverhalt ist mit dem oben genannten Modell erklärbar. Eine größere Adsorptionswärme (starke Metall-C-Bindung) entspricht demnach einem höheren Rückbindungsanteil, d.h. vom Metall zum Adsorbat hin hat ein beträchtlicher Ladungsübergang stattgefunden, der aber gleichzeitig eine Absenkung der Bindungsenergien der Adsorbatniveaus und eine Destabilisierung der C-O-Bindung hervorruft. Demnach sollte ab einem kritischen Wert für die Adsorptionswärme die Chemisorption von Kohlenmonoxid bei Raumtemperatur dissoziativ verlaufen. Der von Kishi und Roberts zu 260 kJ/mol bezifferte Wert dürfte aber nicht zutreffend sein, da er im Zusammenhang mit einer falschen Adsorptionswärme für Fe/CO genannt wird.

Mit den oben gemachten Ausführungen können die eigenen Untersuchungsergebnisse bezüglich des Adsorptionssystems Fe/CO inter-

pretiert werden. In Abb. 26 wurden die He II-Spektren eines bei Raumtemperatur mit unterschiedlichen CO-Mengen beladenen Fe-Films gezeigt. Während die ersten Gaszugaben (bis 1,3 L) nur einen geringfügigen Anstieg für die CO-Signale bei 7,5 eV und 10,7 eV erbrachten und hauptsächlich eine Zunahme des Sauerstoffsignals bei 5,5 eV bewirkten, ist mit der vierten Gaszugabe (2,2 L) für molekular adsorbiertes Kohlenmonoxid deutlich eine überproportionale Erhöhung der Konzentration zu verzeichnen gewesen. In den beiden folgenden Gaszugaben, die nicht in der Abbildung 26 wiedergegeben sind, setzte sich dieser Trend fort und endete schließlich bei einem Gasangebot von 600 L CO mit einem 56%, 10⁻¹-Signal, das intensitätsstärker als das 5,5 eV-Signal atomar adsorbierten Sauerstoffs war. Offensichtlich wird CO bei Raumtemperatur zunächst dissoziativ adsorbiert. Aufgrund der Anwesenheit des so erzeugten, elektronegativen Sauerstoffs auf der Metalloberfläche kommt es zu einer Verringerung der Rückbindungsfähigkeit des Eisensubstrats und damit auch zu einer Herabsetzung der Dissoziation, die zwar thermodynamisch begünstigt, andererseits aber kinetisch kontrolliert ist (109, 132).

Für die Annahme sprechen auch die bei verschiedenen Temperaturen durchgeführten Adsorptionsuntersuchungen. Während bei tiefen Temperaturen (77 K) lediglich molekular adsorbiertes Kohlenmonoxid gefunden wird (s. Abb. 27), findet bei 273 K bereits Dissoziation statt (s. Abb. 28 b), und bei 423 K schließlich ist nur noch das O(2p)-Signal des atomar gebundenen Sauerstoffs im Spektrum zu sehen (s. Abb. 28 c).

Der als Dissoziationsprodukt des Kohlenmonoxids auf der Oberfläche ebenfalls vorhandene Kohlenstoff kann selbst in den Differenzspektren nicht ohne weiteres erkannt werden, da das C(2p)-Signal bei Bindungsenergien um 4 eV unterhalb der Fermi-Kante liegt (96) und damit von der Emission aus dem d-Band überlagert wird. Für letztere wird im Einklang mit dem oben beschriebenen Modell für die Chemisorptionsbindung eine Intensitätsabschwächung bei Adsorption beobachtet.

Die unterschiedlichen Bindungszustände des Kohlenstoffs und des Sauerstoffs äußern sich auch in den Röntgenphotoelektronenspektren. Die Bindungsenergien der C1s-Signale betragen 282,9 eV (atomar gebunden) und 285,3 eV (molekular), die der O1s-Signale 530,1 eV (atomar gebunden) und 531,2 eV (molekular). Diese Werte und die gefundenen chemischen Verschiebungen von 2,4 eV bzw. 1,2 eV zeigen völlige Übereinstimmung mit den Literaturdaten von Kishi und Roberts (109), während gegenüber Brundle (112) Abweichungen in der Größenordnung 0,3 eV auftreten, die vermutlich in den unterschiedlichen Registrierbedingungen begründet sind. Entsprechend einer Paßenergie von 20 eV wurden bei Brundle die Spektren mit einer größeren Auflösung als in der eigenen Arbeit ($E = 100$ eV) aufgenommen.

In den beiden zitierten Arbeiten wird auch die Zuordnung der Röntgensignale ausführlich erörtert. Demnach entsprechen den größeren Bindungsenergien (I) molekular adsorbiertes Kohlenmonoxid. Bei der Zersetzung des CO erfolgt eine Verschiebung zu kleineren Bindungsenergien (II), da nun Kohlenstoff und Sauerstoff atomar an das Metall gebunden sind. Die Richtigkeit dieser Zuordnung ergibt sich nicht nur aus dem Vergleich mit UP-Spektren, sondern auch aus der Übereinstimmung mit den Energiewerten, die bei direkter Adsorption der Einzелеlemente erhalten werden. Eine weitere Bestätigung ist mit der Tatsache gegeben, daß die üblichen Kontaminanten von Oberflächen, nämlich elementarer Kohlenstoff und Sauerstoff ebenfalls bei niedrigen Bindungsenergien auftreten.

Die Vorbelegungen des bei Raumtemperatur aufgedampften und dann im Verlauf von 75 min auf 77 K eingekühlten Aufdampffilms sind in den Teildiagrammen (a) der Abb. 30 und 31 gezeigt worden.

Aus den gefundenen Signallagen war auf dissoziativ und molekular adsorbiertes Kohlenmonoxid geschlossen worden.

Die bei 77 K molekular ablaufende Adsorption hatte einen kräftigen Zuwachs der höherenergetischen Signalkomponenten erbracht. Mit der anschließenden Erwärmung auf 273 K traten erneut asymmetrische Signale auf, die wiederum die Anwesenheit zweier verschieden

gebundener Spezies indizierten. Von Bedeutung ist, daß nach der anschließenden Temperphase bei 423 K zwar ein symmetrisches Sauerstoffsignal aber ein immer noch asymmetrischer Kohlenstoffpaak gefunden wurde.

Ein Vergleich mit den Ergebnissen von Kishi und Roberts (109) zeigt, daß auch bei diesen Autoren in dem entsprechenden C1s-Spektrum ($T = 350$ K) die höherenergetische Komponente noch vorhanden ist, jedoch mit geringerer Intensität als in der eigenen Arbeit.

Brundle (112), der eine CO-belegte Eisenoberfläche nur wenige Sekunden auf 373 K hochheizte, findet nur atomar gebundenen Kohlenstoff.

Die eigenen Untersuchungen ergaben bei einer länger andauernden Temperaturbehandlung der Probe bei ebenfalls 373 K (s. Abb. 31) wiederum ein zweikomponentiges C1s-Signal, das jedoch umgekehrte Intensitätsverhältnisse gegenüber dem in Abb. 29 wiedergegebenen Signal aufweist.

Es liegt daher die Vermutung nahe, daß der anfänglich durch Dissoziation des CO auf der Oberfläche freigesetzte Kohlenstoff mit anhaltender Temperung eine chemische Veränderung erleidet. Auf derartige Vorgänge sind jedoch in der Literatur keine Hinweise zu finden. Insofern müßten zur Klärung dieser Frage noch weitere, gezielte Experimente durchgeführt werden.

Die aus den eigenen Untersuchungen resultierenden Ergebnisse bezüglich des Adsorptionsverhaltens von CO auf Eisen stehen nicht nur mit anderen photoelektronenspektroskopischen Arbeiten im Einklang, sondern auch mit denen von Wedler et al. (136), die die Änderung des Schichtwiderstandes und des Austrittspotentials bestimmt hatten und ferner die Kalorimetrie und die thermische Desorption zur Charakterisierung des Adsorptionssystems herangezogen hatten. Die dissoziative Adsorption des Kohlenmonoxids bei Raumtemperatur konnte von den Autoren aufgrund der folgenden Beobachtung nachgewiesen werden:

a) Bei der Bestimmung von Adsorptionswärme, Widerstand und Aus-

trittspotential stellten sich erst nach einem Zeitraum von ca. 30 Minuten nach erfolgter Gaszugabe konstante Meßwerte ein. Dieser Effekt war besonders ausgeprägt bei niedrigen Belegungen des Films.

- b) Nur bei einer Meßtemperatur von 77 K zeigte die Änderung $\Delta\phi$ der Austrittsarbeit (s. Abb. 15) anfänglich eine lineare Abhängigkeit von der Zahl adsorbierter Teilchen. Bei höheren Temperaturen wurden im Kurvenverlauf wegen der Zersetzung des Kohlenmonoxids merkliche Abweichungen von der Linearität festgestellt.
- c) Die Widerstandsänderungen für die belegten Filme nahmen bei einer Adsorptionstemperatur von 77 K niedrigere Werte als bei 273 K ein. Diese Differenzen verringerten sich jedoch bei höheren Belegungen.
- d) In thermischen Desorptionsspektren war eine Aufspaltung eines bei 750 K auftretenden Peaks zu verzeichnen. Während für das tieferliegende Maximum (650 K), das nur bei Belegungen $n > 7 \cdot 10^{14}$ Teilchen/cm² auftauchte, Desorption molekularen Kohlenmonoxids angenommen wird, wird die Existenz des zweiten, relativ scharfen Peaks durch eine vorgelagerte Rekombination von Kohlenstoff und Sauerstoff erklärt.

Aus den thermischen Desorptionmessungen von Wedler et al. (136) hatte sich weiterhin ergeben, daß Kohlenmonoxid in zwei verschiedenen Adsorptionszuständen auf dem Eisenfilm vorliegt, nämlich im β_2 -Zustand ($T_{\text{Des}} \approx 700$ K) und bei Teilchenzahlen größer als $7 \cdot 10^{14}$ Molekeln/cm² im β_1 -Zustand ($T_{\text{Des}} \approx 400$ K).

Auch die eigenen Meßergebnisse bei 77 K weisen auf die Existenz verschieden adsorbierter Spezies hin. In den XP-Spektren der Abbildungen 31 und 32 waren bis zu Belegungen von $8 \cdot 10^{14}$ Teilchen/cm² (s. Teilbilder (a) bis (d)) die Signallagen unverändert. Bei Adsorption von $12 \cdot 10^{14}$ CO-Molekeln/cm², also bei Belegungen, die bereits zu einer Auffüllung des β_1 -Zustandes führen, trat eine Verschiebung der O1s- und C1s-Peaks um etwa 0,3 eV zu höheren Bindungsenergien auf (s. Teilbild (e)).

Auch Brundle (112) fand in seinen Untersuchungen bei 123 K an polykristallinen Fe-Filmen zwei verschiedene Adsorptionszustände. Im Unterschied zu der vorliegenden Arbeit erhielt er jedoch nur im Fall des OIs-Signals eine Verschiebung von 0,5 eV zu höheren Bindungsenergien. Ferner ist nach Brundle das Kohlenmonoxid in dem Zustand größerer Bindungsenergie reversibel gebunden, eine Erwärmung auf 293 K führte zu Desorption.

Diese Beobachtung ist aber für β_1 -CO von Wedler et al. nicht gemacht worden. Zwar wurde bei einer Meßtemperatur von 77 K ebenfalls reversibel gebundenes Kohlenmonoxid erhalten, doch handelt es sich hierbei um physisorbiertes γ -CO, dessen Desorptionsmaximum bei 130 K liegt. Insoweit kann keine Übereinstimmung der eigenen Ergebnisse mit denen von Brundle festgestellt werden. Zur Klärung dieser Diskrepanz müßten noch weitere Experimente durchgeführt werden.

Schließlich ist noch zu erwähnen, daß bei den Untersuchungen der Adsorption von CO bei Raumtemperatur mit He II-Strahlung (s. Abb. 26) erwartungsgemäß keine Belegungsabhängigkeit der Signallagen gefunden wurde.

5.3. Mischadsorption und Wechselwirkung von CO und H₂ auf Fe-filmen

Im Hinblick auf die Fischer-Tropsch-Synthese sind nicht nur Adsorptionsuntersuchungen an den reinen Systemen Fe/CO und Fe/H₂, sondern auch für die Mischadsorption der beiden Maßgase von Interesse. Wechselwirkungen zwischen benachbarten Adteilchen können in direkter Weise (through space) oder über das Substrat (through bond) stattfinden. Die damit verbundenen elektronischen Effekte (Depolarisierung von Dipolen, Ladungsverschiebung) sollten sich bei einem Vergleich mit den Verhältnissen, die in den reinen Adsorptionssystemen herrschen, in Meßgrößen wie z.B. $\Delta\beta$, ΔR oder q , aber auch in den thermischen Desorptionsspeaks und in den Photoelektronenspektren bemerkbar machen. Letztere sollten unmittel-

bar die Bildung von Chemisorptionskomplexen oder neuen Reaktionsprodukten erkennen lassen.

Die bei Mischadsorption von Kohlenmonoxid und Wasserstoff an Fe-Filmen tatsächlich vorhandenen Wechselwirkungen konnten von Wedler et al. (137) mit Hilfe der Kalorimetrie, der thermischen Desorption sowie durch Messung von Austrittspotential- und Widerstandsänderungen nachgewiesen werden. Diese Untersuchungen erbrachten die folgenden Ergebnisse:

- a) Bei Filmen, die mit gezielten Dosen an Kohlenmonoxid vorbelegt worden waren, ergaben sich bei Wasserstoffadsorption größere Adsorptionswärmen als im Fall des reinen Eisen/Wasserstoff-Systems. Gleichzeitig war eine Herabsetzung des Wasserstoff-Gleichgewichtsdrucks bei vergleichbarer Bruttobelegung zu beobachten.

Eine monomolekulare Vorbelegung des Films mit Kohlenmonoxid verhinderte die Adsorption von Wasserstoff, sowohl bei 273 K als auch bei 77 K.

- b) Bei Präadsorption von Wasserstoff und anschließender CO-Zugabe kommt es bei 273K in Abhängigkeit von der Größe der H₂-Vorbelegung früher oder später zu einer Verdrängung des Wasserstoffs durch Kohlenmonoxid. Dieser Effekt äußert sich u.a. in einer Erniedrigung der scheinbaren Adsorptionswärme des CO. Für den Verdrängungsmechanismus wurde im Einklang mit den Ergebnissen aus den angegebenen Meßverfahren angenommen, daß Kohlenmonoxid primär im β_2 -Zustand adsorbiert. Dort bereits vorhandener Wasserstoff wird auf Adsorptionsplätze verdrängt, die dem β_1 -Zustand entsprechen, und wird bei weiterer Adsorption von Kohlenmonoxid schließlich sogar desorbiert, wie dies massenspektrometrische Analysen der Gasphase erkennen lassen.
- c) Zu keinem Zeitpunkt lieferten die Meßdaten einen Hinweis auf die Existenz eines wasserstoff- und kohlenstoff-haltigen Chemisorptionskomplexes oder auf Oberflächenreaktionen.

5.3.1. Experimentelle Untersuchungen zur Wechselwirkung von CO und H₂

In Übereinstimmung mit Wedler et al. (137) wurden in den eigenen Untersuchungen weder bei einer Meßtemperatur von 273 K noch bei 77 K eine Adsorption von Wasserstoff an CO-gesättigten Filmen gefunden. He II-Spektren, die unter einem Wasserstoffdruck von $1 \cdot 10^{-4}$ Pa aufgenommen wurden, zeigten keinerlei Änderung im Vergleich zu den Spektren der CO-belagten Filme (vgl. Abb. 27 b). Selbst eine Erwärmung dieser Proben auf 423 K unter einer H₂-Atmosphäre von $1 \cdot 10^{-3}$ Pa führte nur zur Dissoziation des Kohlenmonoxids, nicht aber zur Bildung von irgend welchen Reaktionsprodukten. Die unter diesen Bedingungen registrierten Spektren waren identisch mit den Energieverteilungskurven, die im Ultrahochvakuum aufgenommen worden waren (vgl. Abb. 28 c).

Zum Auffinden experimenteller Hinweise auf Wechselwirkungen im System Fe/CO,H₂ wurde eine weitere Messung durchgeführt: Auf einem bei Raumtemperatur mit Wasserstoff gesättigtem Eisenaufdampffilm wurde schrittweise CO adsorbiert. In Abb. 33 ist das He II-Spektrum des H-beladenen Films (gestrichelte Kurve), wiedergegeben. Das Maximum der breiten Wasserstoffresonanz liegt bei einer Bindungsenergie von 5,7 eV (vgl. Abb. 23). In dem zweiten Spektrum der Abb. 33 (durchgezogene Linie), das nach insgesamt acht CO-Zugaben bei einem Meßdruck von $p_{CO} = 1 \cdot 10^{-5}$ Pa aufgenommen wurde, sind lediglich die bekannten Signale des molekular adsorbierten Kohlenmonoxids ($\epsilon_B^F = 7,4$ eV bzw. 10,7 eV) und die starke Sauerstoffbande bei 5,5 eV zu finden.

Ein deutliches Bild von dem Adsorptionsverhalten des Kohlenmonoxids vermitteln die in Abb. 34 gezeigten Differenzspektren ($[Fe/H_2 + CO] - [Fe/H_2]$), die für fünf der acht CO-Zugaben wiedergegeben sind. Bei den ersten Belegungen (bis 0,5 L) verläuft die Chemisorption von Kohlenmonoxid nahezu ausschließlich dissoziativ. Molekular gebundenes CO ist erstmals nach einem Gasangebot von 1,1 L zu entdecken,

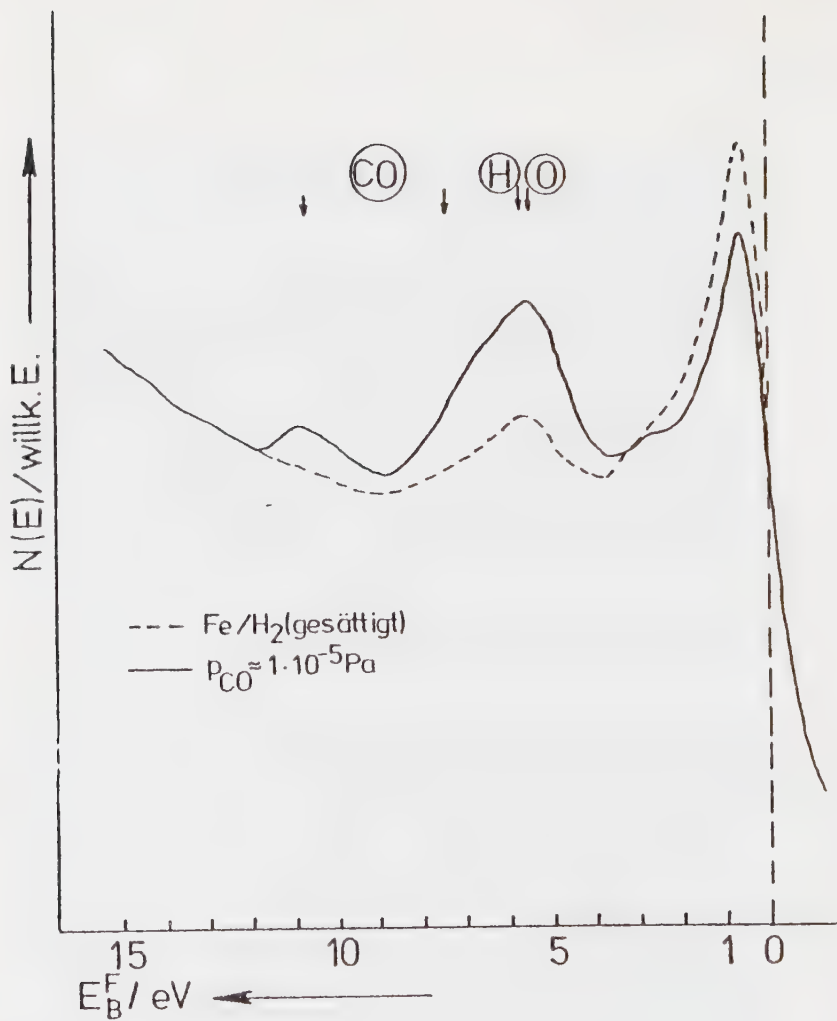


Abb.33: He II-Spektren eines H-gesättigten Fe-Aufdampffilms
(Erläuterung s. Text)

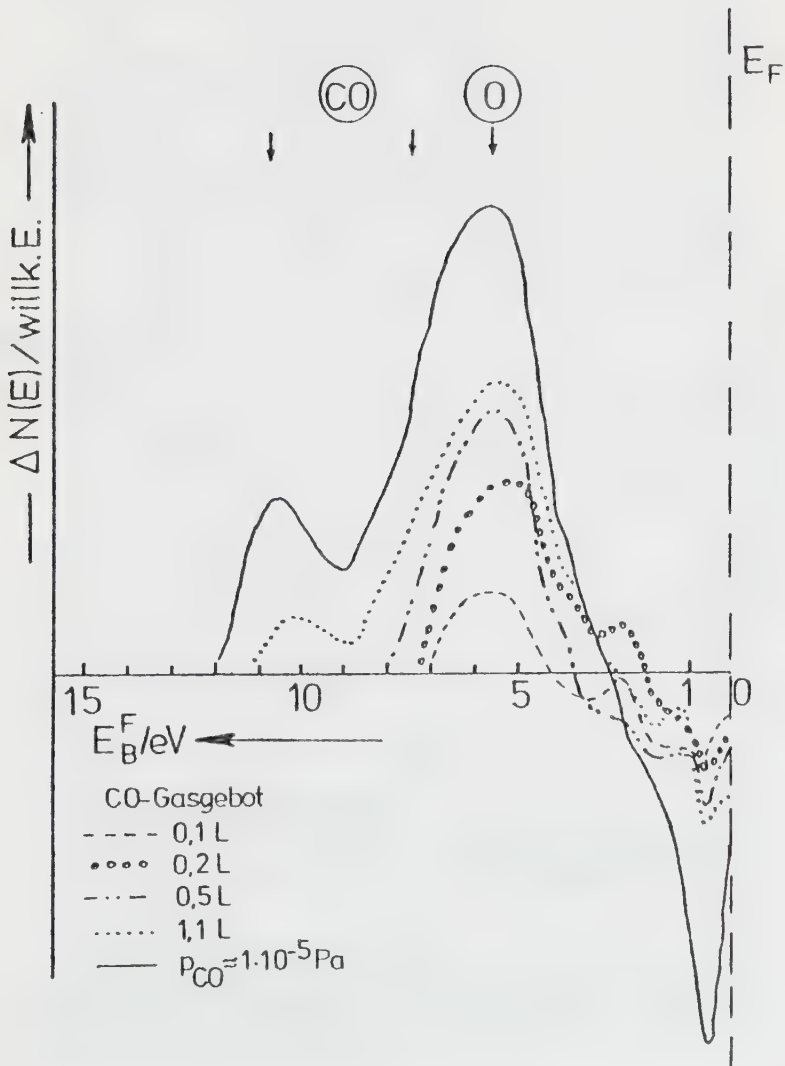


Abb.34: Differenzspektren für einen H-belegten Eisenfilm nach verschiedenen CO-Zugaben (Verstärkung: $\times 4$); $[\text{Fe}/\text{H}_2 + \text{CO}] -$

ohne daß jedoch Verschiebungen oder neue Peaks zu erkennen wären.

In der anschließenden Diskussion werden diese Ergebnisse mit den in 5.2.1. entsprechend durchgeführten Adsorptionsuntersuchungen an unbelegten Fe-Filmen (s. Abb. 26) verglichen.

Zuvor soll aber noch gezeigt werden, daß mit steigendem CO-Angebot, d.h., mit größer werdender Belegung der Probe die Emission aus dem d-Band des Eisens zunehmend abgeschwächt wird. Dieser Zusammenhang ist in Abb. 35 dargestellt, wobei auch die übrigen, in Abb. 34 nicht angegebenen Gaszugaben mit in das Diagramm aufgenommen wurden.

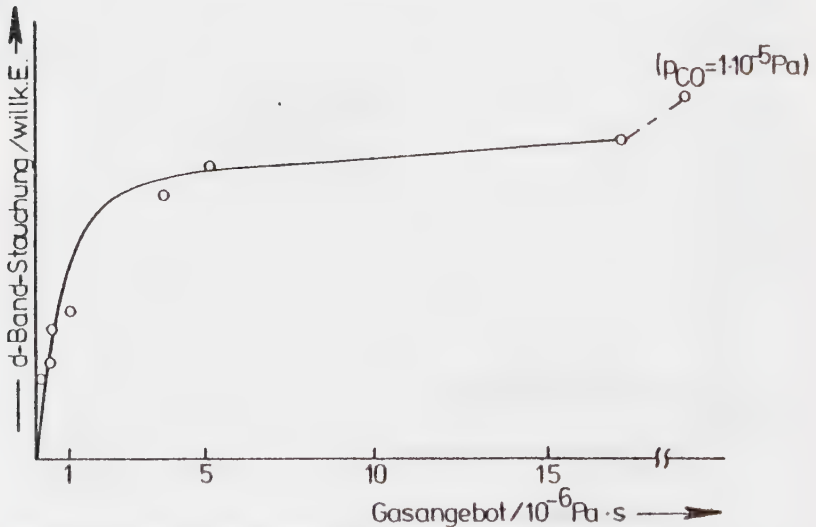


Abb. 35: d-Band-Stauchung in Abhängigkeit vom CO-Gasangebot

Der Kurvenverlauf entspricht der Tatsache, daß mit erhöhtem Bedeckungsgrad der Oberfläche die Haftwahrscheinlichkeit für Gas-
teilchen verringert wird. Die prinzipiell mögliche Bestimmung der

Anfangshaftwahrscheinlichkeit aus der Kurvensteigung wurde aber nicht durchgeführt, da die notwendige Voraussetzung hierfür, nämlich den Druck am Ort der Probe zu messen, nicht erfüllt war.

5.3.2. Interpretation der Spektren, Vergleich mit anderen Arbeiten aus der Literatur

Im vorangegangenen Abschnitt wurde über die Wechselwirkung von Kohlenmonoxid und Wasserstoff auf Eisenfilmen berichtet. Im Rahmen der Meßgenauigkeit zeigte es sich, daß CO-gesättigte Eisenfilme keinen Wasserstoff adsorbieren. Eine Umsetzung zwischen den Meßgasen konnte auch bei höheren Temperaturen (423 K) nicht beobachtet werden.

Bei der Adsorption von Kohlenmonoxid bei Raumtemperatur an H-vor-belegten Fe-Filmen traten in den UP-Spektren (s. Abb. 34) keine Peakverschiebungen oder neue Signale auf. In den Differenzspektren wurden lediglich drei bereits bekannte Banden bei 5,5 eV, 7,5 eV und 10,7 eV gefunden, die atomar gebundenem Sauerstoff und molekular chemisorbiertem CO zuzuordnen sind (s. 5.2.3.). Während der ersten CO-Belegungen (0,1 L, 0,2 L, 0,5 L) erfolgte die Adsorption des Kohlenmonoxids hauptsächlich dissoziativ, bei den folgenden Gasangeboten (ab 1,1 L) auch merklich molekular (Anwachsen des 10,7 eV-Signals).

Der Vergleich mit dem Adsorptionsverhalten von CO an unbelegten Fe-Filmen (s. Abb. 26) erbringt keine erkennbaren Unterschiede. Auch dort erschien die 4 σ -Bande bei 10,7 eV erst ab einem Gasangebot von 1,3 L. Demnach hat, wie zumindest aus den UPS-Messungen gefolgert werden muß, präadsorbierter Wasserstoff keinen merklichen Einfluß auf das Adsorptionsverhalten von Kohlenmonoxid an Eisenfilmen;

Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den Befunden, die von Wodler et al. (137) ermittelt wurden. Diese Autoren fanden, wie bereits eingangs geschildert (s. 5.3.), bei ihren Untersuchungen

am gleichen Adsorptionssystem ebenfalls keine Reaktionsprodukte oder Hinweise auf die Existenz eines Chemisorptionskomplexes, wie er beispielsweise von Kölbel (138) vorgeschlagen wurde. Statt dessen konnte aber die Verdrängung von adsorbiertem Wasserstoff durch Kohlenmonoxid beobachtet werden (konkurrierende Adsorption). Dieser Effekt war nicht nur durch Gasanalyse, sondern auch mit Hilfe der Kalorimetrie und der thermischen Desorption unzweifelhaft nachzuweisen.

In der eigenen Arbeit wurde auch versucht, die Verdrängung des Wasserstoffs mit UPS zu finden. Zu diesem Zweck wurden Differenzspektren für die einzelnen CO-Zugaben angefertigt, wobei nicht, wie im Fall der Abb. 34 jeweils das Spektrum des wasserstoffgesättigten Eisenfilm subtrahiert wurde, sondern vielmehr das des unbelegten Eisenfilms: $[Fe/H_2 + CO] - [Fe(unbel.)]$. Jedoch verdeckt die starke Sauerstoffbande bei 5,5 eV, die durch dissoziativ adsorbiertes Kohlenmonoxid verursacht wird, das wesentlich intensitätsschwächere Wasserstoffsignal. Daher konnte anhand der Spektren, auf deren Wiedergabe deshalb verzichtet wird, die Verdrängung des Wasserstoffs nicht erkannt werden.

Insofern sind die Verhältnisse bei dem vorliegenden Adsorptionssystem $Fe/H_2, CO$ ungünstiger als bei $Ni/H_2, CO$, weil CO auch bei Raumtemperatur an Ni molekular adsorbiert wird. Interessanterweise wurden auch in diesem System im Fall einer Mischadsorption keine chemischen Verschiebungen in den UP-Spektren gefunden (139).

Für eine weitergehende Charakterisierung des Adsorptionssystems $Fe/H_2, CO$ könnten auch zusätzliche XPS-Untersuchungen von Bedeutung sein, da diese Meßmethode im Hinblick auf chemische Verschiebungen empfindlicher als UPS zu sein scheint. Dies lassen die in 5.2.2. beschriebenen Meßergebnisse bezüglich der schrittweisen Adsorption von CO auf Eisen vermuten.

6. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden mit elektronenspektroskopischen Methoden Adsorption und Koadsorption von Wasserstoff und Kohlenmonoxid an Eisenfilmen untersucht, die unter Ultrahochvakuumbedingungen hergestellt worden waren.

Für die Messungen stand ein neues, kommerzielles Elektronenspektrometer zur Verfügung, das erst eingefahren werden mußte. Zudem wurden an der Apparatur aus meßtechnischen Gründen mehrere Änderungen bzw. Ergänzungen vorgenommen. Die genannten Adsorptionsuntersuchungen bestätigten daher auch gleichzeitig die Funktionstüchtigkeit der verwendeten Meßkreise.

Die chemische Zusammensetzung der Filmoberflächen konnte mit Hilfe der Auger-Elektronenspektroskopie ermittelt werden. Die Eichung dieser Analysenmethode gegen Schwingkondensatormessungen ermöglichte die Bestimmung von Kohlenstoff- und Sauerstoffkonzentrationen innerhalb eines Fehlers von 25 %. Im Vergleich hierzu lag die Genauigkeit für berechnete Belegungswerte nur bei 100 %.

Neben Schwefel und Chlor, die aus dem Probenträger durch Diffusion an die Filmoberfläche gelangten, traten als weitere Kontaminanten Kohlenstoff und Sauerstoff auf. Diese beiden Elemente kamen hauptsächlich durch Adsorption aus dem Restgas auf die Filme, wobei in Anwesenheit ionisierender Strahlungen eine verstärkte Anreicherung stattfand.

Eine nachträgliche Reinigung der Proben durch Edelgasionenbombardement, wie sie bei Einkristallen praktiziert wird, brachte aus naheliegenden Gründen keinen Erfolg.

In Konsequenz dieser Ergebnisse wurde festgestellt, daß unter den vorgegebenen apparativen Bedingungen nur bei sorgfältig sputtergereinigten Unterlagen und tiefen Kondensationstemperaturen S- und Cl-freie Filme erhalten werden können. Ferner sind wegen der Adsorption aus dem Restgas kurze Meßzeiten einzuhalten. Aufgrund dieser Befunde war der Schluß auf die Reinheit von Aufdampffilmen, die in UHV-Apparaturen hergestellt worden sind, nur begrenzt möglich.

Als Meßverfahren für die Untersuchung des Adsorptionsverhaltens von H_2 und CO an Fe-Filmen wurde die Photoelektronenspektroskopie herangezogen.

In den UV-Photoelektronenspektren unbelegter Filme führte die Emission aus dem d-Band des Metalls zu einer breiten, intensiven Bande, mit einem Maximum bei 0,6 eV unterhalb der Fermi-Kante.

Die Adsorption von Wasserstoff ergab in den He II-Spektren ein schwaches Zusatzsignal bei 5,7 eV. Es wurde keine Belegungsabhängigkeit für die Peaklage gefunden.

Bei der Adsorption von Kohlenmonoxid tauchten zwei zusätzliche Banden auf, deren Maxima bei 7,5 eV (5σ , 1π) und 10,7 eV (4σ) lagen. Gleichzeitig war eine deutliche Verringerung der Emission aus dem d-Band zu beobachten. Es konnte gezeigt werden, daß Kohlenmonoxid bei 77 K ausschließlich molekular, bei 295 K, vor allem bei kleinen Belegungen, auch dissoziativ adsorbiert wird.

Mit UPS waren keine Hinweise auf verschiedene Adsorptionszustände für molekular gebundenes CO zu erhalten. Hingegen traten in Röntgenphotoelektronenspektren chemische Verschiebungen für die C1s- und O1s-Signale um 0,3 eV auf.

UPS-Untersuchungen bezüglich einer Wechselwirkung von Kohlenmonoxid und Wasserstoff ergaben:

An CO-gesättigten Filmen war weder bei 77 K noch bei 295 K eine Adsorption von Wasserstoff möglich. Zwischen den Meßgasen kam es auch bei höheren Temperaturen zu keiner chemischen Reaktion.

Eine Vorbeladung der Eisenfilme mit Wasserstoff bei Raumtemperatur hatte keinen Einfluß auf das Adsorptionsverhalten des Kohlenmonoxids. Aufgrund der Spektren konnte die Bildung neuer Chemisorptionskomplexe ausgeschlossen werden.

7. Literaturverzeichnis

- 1) G. Wedler, Der Chemieunterricht, Heft 2 (1970)
- 2) M.A. Vannice, J. Catalysis 43, 152 (1976)
- 3) H.P. Bonzel, Surf. Sci. 68, 236 (1977)
- 4) G. Wedler, Chemie-Ing.-Techn. 47, 1005 (1975)
- 5) G. Ertl, Angew. Chem. 88, 423 (1976)
- 6) G. Wedler, Chemisorption: An Experimental Approach, Butterworths, London 1976
- 7) J.H. Block, Proc 7 th Intern. Vac. Congr. & 3 rd Intern. Conf. Solid Surfaces (Wien 1977) p. 755
- 8) E.L. Muettterties, Angew. Chem. 90, 577 (1978)
- 9) H. Schulz, Fischer-Tropsch-Synthesen in: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, in Vorbereitung
- 10) K.G. Colb, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg 1977
- 11) W. Heinrich, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg 1978
- 12) A. Benninghoven, Appl. Phys. 1, 3 (1973)
- 13) H.D. Hagstrum, J.E. Rowe, J.C. Tracy, Electron Spectroscopy of Solid Surfaces in: Experimental Methods in Catalytic Research, Vol. III (R.B. Anderson, P.T. Dawson, Ed.) p. 41, Academic Press, New York, London 1976
- 14) K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S.-E. Karlsson, J. Lindgren, B. Lindberg, ESCA-Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy, Nova Acta Regiae Soc. Sci, Upsallensis Ser IV, Vol 20 (1967), Almquist & Wiksells, Uppsala 1967
- 15) P.R. Norton, R.L. Tapping, J.W. Goodale, Chem. Phys. Lett. 41, 247 (1976)
- 16) J.P. Coad, M. Gettings, J.C. Rivière, Faraday Disc. Chem. Soc. 60, 269 (1975)
- 17) B. Feuerbacher, B. Fitton, Photoemission Spectroscopy in: Topics in Current Physics, Vol 4, Electron Spectroscopy for Surface Analysis (H. Ibach, Ed.), p. 151, Springer Verlag Berlin 1977
- 18) B. Feuerbacher, B. Fitton, R.F. Willis, Photoemission and the Electronic Properties of Surface, John Wiley & Sons, Chichester, New York 1978
- 19) D.W. Langer, Photoelectron Spectroscopy of Solids in: Festkörperprobleme XIII, Advances in Solid State Physics (H.J. Queisser, Ed.), p. 193, Pergamon Press, Oxford und F. Vieweg, Braunschweig 1973

- 20) C.R. Brundle, The Application of Electron Spectroscopy to Surface Studies in: Specialist Periodical Reports, Surface and Defect Properties of Solids (M.W. Roberts, J.M. Thomas, Ed.) Vol. 1, p. 171, The Chemical Society, London 1972
- 21) T.E. Gallon, J.D. Nuttall, Surf. Sci. 53, 698 (1975)
- 22) J.C. Rivière, Contemp. Phys. 14, 513 (1973)
- 23) C.R. Brundle, J. Vac. Sci. Technol. 11, 212 (1974)
- 24) M.L. Glasser, A. Bagchi, Theories of Photoemission from Metal Surfaces in: Progress in Surface Science Vol. 7, (S.G. Davison, Ed.), p. 113, Pergamon Press, Oxford 1977
- 25) W.E. Spicer, Photoelectric Emission in: Optical Properties of Solids (F. Abelds, Ed.), p. 755, North-Holland Publishing Company, Amsterdam London 1972
- 26) B. Feuerbacher, R.F. Willis, J. Phys. C: Solid State Phys. 9, 169 (1976)
- 27) D.E. Eastman, J.K. Cashion, Phys. Rev. Lett. 27, 1520 (1971)
- 28) A.M. Bradshaw, L.S. Cederbaum, W. Domcke, Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy of Gases Adsorbed on Metal Surfaces in: Structure and Bonding, Vol 24, p. 133, Springer Verlag, Heidelberg 1975
- 29) J.E. Demuth, D.E. Eastman, J. Vac. Sci. Technol. 13, 283 (1976)
- 30) C.S. Fadley, D.A. Shirley, J. Research (NBS) 74 A, 543 (1970)
- 31) F.L. Battye, A. Goldmann, L. Kasper, S. Hüfner, Z. Physik B27, 209 (1977)
- 32) J.C. Fuggle, T.E. Maday, M. Steinkilberg, D. Menzel, Phys. Lett. 51 A, 163 (1975)
- 33) J.A. Bearden, A.F. Burr, Rev. Mod. Phys. 39, 125 (1967)
- 34) C.J. Powell, P.E. Larson, Appl. Surf. Sci. 1, 186 (1978)
- 35) P.A. Zhdan, G.K. Boroskov, W.F. Egelhoff, Jr., W.H. Weinberg, Surf. Sci. 61, 377 (1976)
- 36) U. Gelius, Physica Scripta 9, 133 (1974)
- 37) J.C. Fuggle, T.E. Maday, M. Steinkilberg, D. Menzel, Chem. Phys. Lett. 33, 233 (1975)
- 38) J.T. Yates, Jr., N.E. Erickson, S.D. Worley, Th.E. Maday, The Use of X-Ray Photoelectron Spectroscopy (ESCA) for Studying Adsorbed Molecules in: The Physical Basis for Heterogeneous Catalysis (E. Drauglis, R.I. Jaffee, Ed.), p. 75, Plenum Press, New York 1975
- 39) K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, P.F. Heden, K. Hamrin, U. Gelius, T. Bergmark, L.O. Werme, R. Manne, Y. Boer, ESCA Applied To Free Molecules, North-Holland Publishing Company, Amsterdam London 1971

- 40) C.R. Brundle, J. Vac. Sci. Technol. 13, 301 (1976)
- 41) E.W. Plummer, Photoemission and Field Emission Spectroscopy in: Topics in Applied Physics., Vol 4, Interactions on Metal Surfaces, (R. Gomer, Ed.) p. 143, Springer Verlag Berlin 1975
- 42) D. Menzel, Core Level Photoemission from Adsorption Layers in: Zitat 18, p. 381
- 43) G. Ertl, J. Küppers, Low Energy Electrons and Surface Chemistry, Verlag Chemie, Weinheim 1974
- 44) M.F. Chung, L. H. Jenkins, Surf. Sci. 22, 479 (1970)
- 45) W.A. Coghlan, R.E. Clausing, Atomic Data 5, 317 (1973)
- 46) J. Strausser, J.J. Hebbing, Varian Chart of Auger Electron Energies, Varian Corp., Palo Alto (USA) 1970
- 47) P.W. Palmberg, G.E. Riach, R.E. Weber, N.C. MacDonald, Handbook of Auger Electron Spectroscopy, Physical Electronics Industries, Edina, Minnesota 1972
- 48) S. Hofmann, Mikrochimica Acta (Wien), Suppl. 7, 109 (1977)
- 49) F. Bozso, G. Ertl, M. Grunze, M. Weiss, J. Cat. 49, 18 (1977)
- 50) Ch.C. Chang, Analytical Auger Electron Spectroscopy in: Characterization of Solid Surfaces (Ph.F. Kane, G.B. Larrabee), Plenum Press New York London 1974
- 51) K. Müller, How Much Can Auger Electrons Tell Us About Solid Surfaces? in: Springer Tracts in Modern Physics, Vol 77, p. 97, Springer Verlag Berlin 1975
- 52) M.P. Hooker, J.T. Grant, Surf. Sci 62, 21 (1977)
- 53) P. Légaré, G. Maire, B. Carrière, J.P. Deville, Surf. Sci. 60, 348 (1977)
- 54) R. Hoogswijs, L. Fiermans, J. Vennik, Surf. Sci. 69, 213 (1977)
- 55) A. M. Baró, M. Salmeron, J.M. Rojo, J. Phys. F: Metal Phys. 5, 826, (1975)
- 56) J.C. Rivière, Work Function: Measurements and Results in: Solid State Surface Science (M. Green, Ed.), Vol 1, p. 179, Marcel Dekker, New York 1969
- 57) P.M. Gundry, F.C. Tomkins, Surface Potentials in: Experimental Methods in Catalytic Research (R.B. Anderson, Ed.), p. 100, Academic Press, New York London 1968
- 58) J.C.P. Mignolet, Disc. Faraday Soc. 8, 326 (1950)
- 59) A. Eberhagen, Fortschr. Physik 8, 245 (1960)
- 60) H. Papp, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 82, 371 (1978)
- 61) J. Pritchard, Nature 194, 38 (1962)

- 62) C.R. Brundle, M.W. Roberts, D. Latham, K. Yates, J. Electr. Spectr. Rel. Phenom. 3, 241 (1974)
- 63) G. Wedler, P. Wissmann, Thin Solid Films 2, 391 (1968)
- 64) H. Papp, persönliche Mitteilung
- 65) J.W. Rabalais, Principles of Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, John Wiley, New York, London 1977
- 66) A.M. Bradshaw, D. Menzel, Vakuum-Technik 24, 15 (1974)
- 67) D. Roy, J.D. Carette, Design of Electron Spectrometers for Surface Analysis in: Topics in Current Physics, Vol 4, Electron Spectroscopy for Surface Analysis (H. Ibach, Ed.), p. 13, Springer Verlag, Berlin 1977
- 68) H.D. Polaschegg, Appl. Phys. 4, 63 (1974) und hierin zitierte Literatur
- 69) N.J. Shevchick, J. Tejeda, M. Cardona, D.W. Langer, J. Physique, Colloque C6, 34, 45 (1973)
- 70) Nicolet Instrument, Description and Specifications of Nicolet 1070 Series Signal Averaging System 1972
- 71) P. Wißmann, Y. Summa, Vakuum-Technik 22, 116 (1973)
- 72) J.P. Coad, J.C. Rivière, Z. Physik 244, 19 (1971)
- 73) J.P. Coad, Phys. Lett. 37A, 437 (1971)
- 74) G.C. Allen, P.M. Tucker, R.K. Wild, Surf. Sci. 68, 469 (1977)
- 75) H.E. Bishop, J.C. Rivière, J. Appl. Phys. 40, 1740 (1969)
- 76) H. Geiger, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg 1975
- 77) P.W. Palmberg, J. Vac. Sci. Technol. 13, 244 (1976)
- 78) C.J. Powell, J. Vac. Sci. Technol. 13, 219 (1976)
- 79) J.J. Vrakking, F. Meyer, Phys. Rev. A9, 1932 (1974)
- 80) P.H. Holloway, J. Electr. Spectr. Rel. Phenom. 7, 215 (1975)
- 81) L. McDonnell, D.P. Woodruff, D.W. Holland, Surf. Sci. 51, 249 (1975)
- 82) T. Kanaji, A. Suzuki, T. Urano, Proc. 7 th Intern. Congr. & 3rd Intern. Conf. Solid Surfaces (Wien 1977), p. 1689
- 83) B.A. Sexton, B.G. Baker, R.A. Armstrong, J. Vac. Sci. Technol. 13, 1144 (1976)
- 84) H.-W. Drawin, Z. Physik 164, 513 (1961)
- 85) P. Staib, J. Kirschner, Appl. Phys. 3, 421 (1974)
- 86) F. Meyer, J.J. Vrakking, Surf. Sci. 33, 271 (1972)
- 87) J.T. Grant, M.P. Hooker, T.W. Haas, Surf. Sci. 46, 672 (1974)
- 88) G. Wedler, J. Ertl, R. Escherich, in Vorbereitung

- 89) U. Ueda, R. Shimizu, Surf. Sci. 43, 77 (1974)
- 90) Ch. Brucker, Th. Rhodin, J. Cat. 47, 214 (1977)
- 91) G. Ertl, M. Grunze, M. Weiss, J. Vac. Sci. Technol. 13, 314 (1976)
- 92) D.R. Penn, J. Electr. Spectr. Rel. Phenom. 9, 29 (1976)
- 93) M.J. Dreiling, Surf. Sci. 71, 231 (1978)
- 94) A. Barrie, C.R. Brundle, J. Electr. Spectr. Rel. Phenom. 5, 321 (1974)
- 95) A. Barrie, A.M. Bradshaw, Phys. Lett. 55A, 306 (1975)
- 96) G. Brodén, G. Gafner, H.P. Bonzel, Appl. Phys. 13, 333 (1977)
- 97) G. Gafner, R. Feder, Surf. Sci. 57, 37 (1976)
- 98) C. Leygraf, S. Ekelund, Surf. Sci. 40, 609 (1973)
- 99) G.W. Simmons, D.J. Dwyer, Surf. Sci. 48, 373 (1975)
- 100) H.D. Shih, K.O. Legg, F. Jona, Surf. Sci. 54, 355 (1976)
- 101) T.N. Rhodin, C.F. Brucker, Solid State Comm. 23, 275 (1977)
- 102) K. Hayakawa, H. Okano, S. Kawase, S. Yamamoto, Japan. J. Appl. Phys., Suppl. 2, Pt 2, p. 803 (1974)
- 103) I.L. Bradley, R.E. Stickney, Surf. Sci. 38, 313 (1973)
- 104) M. Höchst, A. Goldmann, S. Hüfner, Z. Physik B 24, 245 (1976)
- 105) A. Nishijima, J. Nihei, M. Kudo, H. Kamada, Japan. J. Appl. Phys., Suppl. 2, Pt 2, p. 93 (1974)
- 106) S. Hüfner, R.L. Cohen, G.K. Wertheim, Physica Scripta 5, 91 (1972)
- 107) G.K. Wehner, The Aspects of Sputtering in Surface Analysis Methods in: Methods of Surface Analysis, Vol 1, Methods and Phenomena (J.P. Wolosky, A.W. Czanderne, Ed.), Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York 1975
- 108) B. Navinsek, Sputtering-Surface Changes Induced by Ion Bombardment in: Progress in Surf. Sci. 7, 49 (1977)
- 109) K. Kishi, M.W. Roberts, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 71, 1715 (1975)
- 110) K. Röhl, persönliche Mitteilung
- 111) G. Wedler, G. Fisch, H. Papp, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 74, 186 (1970)
- 112) C.R. Brundle, IBM J. Res. Develop., 22, 235 (1978)
- 113) D.M. Collins, J.B. Lee, W.E. Spicer, Phys. Rev. Lett. 35, 592 (1975)

- 114) D.E. Eastman, J.E. Demuth, Jap. J. Appl. Phys, Suppl. 2, Pt 2, 827 (1974)
- 115) P. Page, D.L. Trimm, P.M. Williams, J. Chem. Soc, Faraday Trans. I, 70, 1769 (1974)
- 116) M. Grunze, F. Bozso, G. Ertl, M. Weiß, Appl. Surf. Sci. 1, 241, (1978)
- 117) H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers, E.E. Latta, Surf. Sci. 57, 475 (1976)
- 118) S.J. Atkinson, C.R. Brundle, M.W. Roberts, Faraday Disc. Chem. Soc. 58, 62 (1974)
- 119) A.M. Bradshaw, D. Menzel, M. Steinkilberg, Jap. J. Appl. Phys., Suppl. 2, Pt. 2, 841 (1974)
- 120) J.C. Fuggle, D. Menzel, Surf. Sci. 53, 21 (1975)
- 121) H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers, E.E. Latta, Surf. Sci. 58, 578 (1976)
- 122) K.Y. Yu, W.E. Spicer, J. Lindau, P. Pianetta, S.T. Lin, Surf. Sci. 57, 157 (1976)
- 123) I.D. Gay, M. Textor, R. Mason, Y. Iwasawa, Proc. R. Soc. Lond. A 356, 25 (1977)
- 124) F. Bozso, G. Ertl, M. Grunze, M. Weiß, Appl. Surf. Sci. 1, 103 (1977)
- 125) W. Brenig, Chemisorption of H, O and CO on Transition Metals in: Festkörperprobleme XVII, Advances in Solid State Physics (J. Treusch, Ed.), p. 301, Vieweg Braunschweig 1977
- 126) G. Wedler, K.-P. Geuß, K.G. Colb, G.M^CElhiney, Appl. Surf. Sci. 1, 471 (1978)
- 127) G. Wedler, O. Borgmann, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 78, 67 (1974)
- 128) K.-P. Geuß, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg 1974
- 129) G. Ertl, J. Vac. Sci. Technol. 14, 435 (1977)
- 130) I. Gustafsson, E.W. Plummer in: Photoemission and the Electronic Properties of Surfaces, John Wiley & Sons, Chichester, New York 1978
- 131) A.M. Bradshaw, First European Conference on Surface Science, ECOSSE I, Nederlands Tijdschrift voor Vakuumtechniek, 16, 180 (1978)
- 132) R.W. Joyner, Surf. Sci. 63, 291 (1977)
- 133) G. Blyholder, J. Phys. Chem. 68, 2772 (1964)
- 134) M. Primet, J.M. Bassett, M.V. Mathieu, M. Prettre, J. Cat. 29, 213 (1973)
- 135) I.B. Grimley, Chemisorption of Some Small Molecules on Transition Metals in: Molecular Processes on Solid Surfaces, p. 229 (E. Draughlis, R.D. Graetz, R.I. Jaffee, Eds.), Mc Graw, New York 1969

- 136) G. Wedler, K.G. Colb, G. M^CElhiney, W. Heinrich, Appl. Surf. Sci. 2, 30 (1978)
- 137) G. Wedler, K.G. Colb, G. M^CElhiney, W. Heinrich, Appl. Surf. Sci. 2, 85 (1978)
- 138) H. Kölbel, K.D. Tillmetz, Ber. Bunsenges. phys. Chem. 76, 1156 (1972)
- 139) H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers, E.F. Latta, Proc. VIth Intern. Congr. Catalysis, Chem. Soc. London, Vol. 1, p. 427 (1977)

Lebenslauf

4. 12. 44: geboren in Berlin-Siemensstadt als erster Sohn des Diplom-Ingenieurs Karl Ertel und seiner Ehefrau Dorothea, geb. Ventz
- Juni 1950: Umzug nach Essen
- Aug. 1951: Umzug nach Erlangen
- 1951 - 1955: Besuch der Friedrich-Rückert-Volksschule in Erlangen
- 1955 - 1964: Besuch der Ohm-Oberrealschule in Erlangen
- Juli 1964: Reifeprüfung
1. 10. 1964 - 30. 3. 1966: Ableistung des Grundwehrdienstes
- Mai 1966: Immatrikulation an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg für das Fach Chemie
- Juni 1969: Diplom-Chemiker-Vorprüfung
- Juli 1973: Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
- Okt. 1973 - Okt. 1974: Diplomarbeit am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg unter Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Wedler
- Nov. 1974: Beginn der Arbeiten zur vorliegenden Dissertation
1. 4. 1977 - 31. 7. 1978: Verwalter der Dienstgeschäfte eines wiss. Assistenten
1. 8. 1978: Wiss. Assistent am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Hannover, Lehrstuhl Prof. Dr. R. Haul

